

聚丙烯腈基碳纤维 生产技术

蔡小平 等编著



**JUBINGXIJI TANGXIANWEI
SHENGCHAN JISHU**



化学工业出版社

聚丙烯腈基碳纤维 生产技术



JUBINGXIJINGJI TANXIANWEI
SHENGCHAN JISHU



聚丙烯腈基碳纤维 生产技术

蔡小平 等编著



JUBINGXIJIJI TANXIANWEI
SHENGCHAN JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从生产实际出发,较全面、系统、深入地介绍了碳纤维生产流程各环节的生产技术及装备结构,内容包括 PAN 基碳纤维的生产技术、PAN 基碳纤维生产中的关键设备、DMSO 溶剂回收技术、PAN 基碳纤维安全生产及废气处理技术、PAN 基碳纤维生产过程中的分析测试、碳纤维复合材料。

本书可为从事碳纤维生产和研发工作的广大科技人员提供一定的借鉴和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚丙烯腈基碳纤维生产技术/蔡小平等编著. —北京:化学工业出版社, 2012.9

ISBN 978-7-122-14766-0

I. 聚… II. 蔡… III. 聚丙烯腈纤维-生产技术 IV. TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 147270 号

责任编辑:靳星瑞

文字编辑:孙凤英

责任校对:陶燕华

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 18 字数 306 千字 2012 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

序

碳纤维是一种含碳量为 90% 以上的纤维材料，既具有碳材料固有的特性，又兼具纤维的柔软性，在航空、航天、汽车、电子、机械、化工、运动器材等领域的应用极其广泛，是我国重点发展的战略型新兴材料。碳纤维生产技术是一项多学科、多领域深度交叉的系统工程，涉及化学工程、高分子物理与化学、纤维材料物理与化学等学科，化工、纺织、冶金及机械等领域。因此，碳纤维生产技术的开发是一项复杂而艰巨的工作。

长期以来，由于国外一直对碳纤维生产技术和装备实施全面封锁，致使其成为制约我国航空航天和国民经济发展的瓶颈之一。碳纤维的研发引起了国家领导人的高度关注。中国石油吉林石化公司以国家急需为历史使命，经过四十年的攻关，在碳纤维工程技术开发、工业化装备设计及提高产品质量均一性等方面取得了重大突破；在大型间歇聚合反应器、多级凝固成型组合系统、PAN 纺丝工艺及碳化技术等方面实现了技术创新，其中多项技术和装备已申报国家发明专利。自主开发出工业化成套技术软件包，自行设计并建成了百吨级成套工业化生产装置，实现了稳定生产和供货，产品通过了国内权威用户的测试和评价，碳纤维产品质量及复合材料性能全面达到了国际同类产品先进水平。

历经四十年的研发、创新与发展，中国石油吉林石化公司已经实现了碳纤维产品从无到有，装置规模实现了从模试化到工业化的跨越式递进。虽然已经取得了一定的成绩，但是在高性能系列产品开发方面、在产品与装置的综合竞争力等方面与国外先进水平相比仍有较大的差距。中国石油将不负国家的希望和重托，将“以自主创新引领可持续发展”，不断向高端碳纤维产品迈进，尽快实现产业化、规模化，为我国经济社会发展做出更大的贡献。在未来的五至十年内，将开发出 T700、T800 及 MJ 等系列碳纤维产品和碳纤维连续抽油杆、风力发电叶片等复合材料制品，形成系列化、延伸化、规模化的产业发展格

局，中国石油吉林石化公司必将成为国际一流的碳纤维及复合材料产业基地。

本书的作者长期从事碳纤维生产技术及装备的研究开发，较全面、系统、深入地掌握了碳纤维生产流程各环节生产技术及装备结构。本书从生产实际出发，系统地介绍了碳纤维工业化生产过程的相关内容，可为从事碳纤维生产和研发工作的广大科技人员提供一定的借鉴和参考。

中国科学院院士

李承造

前 言

根据生产的原料不同，碳纤维主要分为聚丙烯腈（PAN）基碳纤维、沥青基碳纤维、黏胶基碳纤维等。PAN 基碳纤维是以 PAN 原丝为原料，经过预氧化、碳化及表面处理后制得的高性能纤维材料，是目前发展最快、应用最广泛的高性能纤维材料之一。碳纤维具有碳材料的固有特性，又兼具纤维材料的柔软性。碳纤维可与树脂、金属、陶瓷、碳、木材等复合后制得各种性能优异的复合材料，这些复合材料被广泛应用于航空、航天、体育休闲及工业等领域。碳纤维复合材料是先进复合材料的典型代表，是 21 世纪发展最快的产业之一，已成为航空、航天、军事工业等尖端技术必不可少的新材料及民用工业更新换代的首选材料，是支撑世界高技术产业发展的重要材料。

2001—2010 年，世界碳纤维需求年均增长率在 15% 左右，2010 年需求量接近 40000t，2011 年需求约为 46000t，预计 2015 年将达到 82000t。随着航空、航天、体育休闲和一般工业的发展，对碳纤维的需求将保持两位数的增长。据统计，未来几年仅波音 787 和空客 A380 两种机型的碳纤维用量就将超过 30000t。随着我国经济的高速增长，内需和产品出口将持续增加，因此，对碳纤维的需求将会不断加大。目前，我国对碳纤维的需求约 10000t。由于国产碳纤维的质量和生产能力尚有欠缺，国产 T300 级碳纤维只能部分满足国内需求，国内对高端碳纤维尤其是 T700、T800 级碳纤维的需求尚且依赖进口。

自 1959 年日本取得 PAN 基碳纤维制造专利后，经过几十年的探索和发展，时至今日，日本东丽公司已成为世界高性能碳纤维研究的领航者，其 T1000、M60、M70J 碳纤维分别代表当今世界高强、高模及高强高模三大系列产品的最高水平。我国 20 世纪 70 年代开始研发碳纤维，但长期以来一直未能突破高性能碳纤维的生产技术，特别是不能稳定批量地生产碳纤维。“九五”期间，在国家科技部等部委的支持下，我国重新确立了以二甲基亚砩（DMSO）为溶剂的 PAN 原丝湿法纺丝工艺技术路线，突破了高性能碳纤维用

PAN 原丝的制备技术。在国家“十五”、“十一五”、“863”计划和相关部委支持下，高性能碳纤维国产化工作取得了突破性进展，与 T300 相当的国产 PAN 基碳纤维已形成小试、中试和工业化较为完整的体系，千吨级甚至万吨级产能正在形成。

早在 20 世纪 60 年代，吉林化学工业公司（现为中国石油吉林石化公司）就开始从事硝酸法碳纤维生产技术的开发。经过多年的技术攻关，成功开发出了国内先进的硝酸法原丝制备技术。为全面提高碳纤维产品质量，自“九五”末期吉林石化公司开始从事 DMSO 法 PAN 基原丝及碳纤维的研究工作。经过不断创新、发展和提升，自主开发出了具有新型结构的大型丙烯腈间歇聚合反应釜、多级凝固成型系统等聚合、纺丝、氧化、碳化工工艺与装备，形成了 T300 级碳纤维及原丝工业化成套技术，并建成了百吨级碳纤维成套生产装置，实现了稳定生产，产品质量全面达到国际同类产品先进水平，满足了国家的急需。历经四十年的拼搏，中国石油吉林石化公司已经站在国内碳纤维研发和规模化发展行列的前沿，实现了从无到有，从粗到精，从单一化到系列化跨越式的发展，步入了成熟、壮大的发展时期。

虽然，我国碳纤维产业化工作取得了重大突破，但至今与 T300 相当的国产 PAN 基碳纤维市场供应不足，装置实际产能与装置设计能力相差较大。急需尽快形成规模化生产能力，满足市场需求，为碳纤维复合材料在民用品上的应用提供原料保障。可以说，目前国产高性能碳纤维只是实现了从无到有“零”的突破，如何实现从“有”到“好”的发展是摆在我们面前的重大课题。碳纤维生产工艺流程长，技术难点多，是多学科、多技术的集成，装置投资大，能耗高，产品技术指标多达 19 项，中间控制指标几十项，碳纤维的稳定性、均匀性、易加工性、低成本化等是目前我国碳纤维生产技术中的难题。碳纤维生产中原丝工艺及碳化工工艺的匹配尤为重要，生产性能优异的碳纤维必须使用与碳化工工艺相匹配的 PAN 原丝。应该说，国产高性能碳纤维不再是科学认知的问题，而主要是工程化问题。

此外，高性能碳纤维生产工艺技术取得突破后，与之相匹配的成套技术开发也不容忽视，如溶剂 DMSO 的回收利用，助剂的配套生产，关键设备的制造及纤维表面改性，生产过程中产生的废气、废液、废渣等的处理技术以及废

碳纤维的回收利用技术。本书的宗旨是向读者介绍高性能碳纤维工业化成套生产技术，也让大家了解生产出性能优异的碳纤维只是碳纤维整个生产流程的一部分，要想实现稳定的长周期生产，必须全流程配套完善。

参加编著本书的还有刘中强、齐志军、姜立军、张贵贤、方静、张明耀、孙立、孙金峰、常平、刘发现、赵新刚、王立伟、邵洪芳、李艳薇。

另外，在本书的编撰过程中，得到了中国石油吉林石化公司领导及相关部门的大力支持。刘伟凌、朴允华、刘媛娜、段巧丽、万晓军、高巍、李健卓、谭雪春、孙浩及殷娟等同志提出了宝贵的意见和建议，在此一并表示感谢！

由于作者水平有限，书中难免有不当之处，敬请广大读者批评指正！

编著者
2012年6月

目 录

1 PAN 基碳纤维的生产技术	1
1.1 PAN 纺丝液的制备	3
1.1.1 概述	3
1.1.2 硝酸法丙烯腈聚合	9
1.1.3 DMSO 法丙烯腈聚合	17
1.1.4 发展趋势	35
1.2 PAN 原丝的制备	36
1.2.1 湿法纺丝凝固成型过程中的双扩散	37
1.2.2 硝酸一步法纺丝	39
1.2.3 DMSO 一步法纺丝	47
1.2.4 硝酸法和 DMSO 法纺丝工艺比较	59
1.2.5 发展趋势	60
1.3 PAN 原丝的预氧化与碳化	64
1.3.1 PAN 原丝的预氧化	64
1.3.2 PAN 原丝的碳化	77
1.3.3 PAN 原丝预氧化及碳化过程中的张力变化	86
1.3.4 碳纤维灰分的产生及控制方法	87
1.4 碳纤维表面处理	88
1.4.1 阳极电解氧化法	88
1.4.2 阳极电解氧化法的表面处理装置	90
1.4.3 气相氧化法	94
1.4.4 气液双效处理法	97
1.4.5 发展趋势	98
1.5 上胶处理	100
1.5.1 上胶剂的种类	100
1.5.2 上胶工艺	102
1.5.3 上胶处理对碳纤维性能的影响	105

参考文献	106
2 PAN 基碳纤维生产中的关键设备	109
2.1 聚合反应器	111
2.1.1 聚合反应器的型式及特点	111
2.1.2 不同体积釜式反应器的结构	111
2.2 脱单脱泡器	116
2.2.1 脱单脱泡器种类	116
2.2.2 PAN 原丝生产中使用的脱单脱泡器	117
2.3 纺丝机	119
2.3.1 纺丝机的组成	119
2.3.2 凝固浴槽的组成	120
2.3.3 凝固浴循环系统的组成	121
2.3.4 凝固浴的布置形式	121
2.4 水洗机	122
2.4.1 水洗机的组成	122
2.4.2 水洗机的排布方式及特点	123
2.5 保压蒸汽牵伸箱	124
2.5.1 保压蒸汽牵伸箱的组成	125
2.5.2 保压蒸汽牵伸箱的辅助装置	126
2.6 氧化炉	126
2.6.1 氧化炉的设计原则	127
2.6.2 结构形式	129
2.6.3 防火措施	133
2.6.4 发展趋势	133
2.7 碳化炉	135
2.7.1 低温碳化炉	135
2.7.2 高温碳化炉	139
2.8 退丝纱架	148
2.8.1 机械式退丝纱架	148
2.8.2 电子式退丝纱架	149
2.8.3 纱架的放纱系统	150
2.9 卷绕机	151
2.9.1 原丝卷绕机	151
2.9.2 碳纤维卷绕机	153

参考文献	155
3 DMSO 溶剂回收技术	157
3.1 单塔间歇蒸馏	159
3.1.1 流程概述	159
3.1.2 工艺过程	159
3.2 双塔半连续精馏	160
3.2.1 流程概述	160
3.2.2 工艺过程	161
3.3 多塔连续精馏	162
3.3.1 流程概述	162
3.3.2 工艺过程	163
3.3.3 回收 DMSO 产品的应用评价	165
参考文献	167
4 PAN 基碳纤维安全生产及废气处理技术	169
4.1 碳纤维粉尘的危害及处理方法	171
4.2 丙烯腈聚合废料及尾气处理技术	172
4.2.1 固体及胶液废料的处理	172
4.2.2 聚合单元丙烯腈废气的处理	173
4.3 碳化废气焚烧技术	174
4.3.1 废气的特性	174
4.3.2 处理方法	175
4.3.3 排放标准	188
参考文献	188
5 PAN 基碳纤维生产过程中的分析测试	191
5.1 原料的分析检测	193
5.1.1 丙烯腈	193
5.1.2 衣康酸	195
5.1.3 丙烯酸甲酯	197
5.1.4 偶氮二异丁腈	198
5.1.5 二甲基亚砷	201
5.2 中间过程控制分析检测	203
5.2.1 聚合液黏度	203
5.2.2 聚合液转化率	204
5.2.3 聚合液残余单体	205

5.2.4	原丝中残余二甲基亚砷 (DMSO) 含量的测定	205
5.2.5	纤度	207
5.2.6	单丝强度、模量、伸长率	208
5.2.7	含油率	209
5.2.8	直径不均率	210
5.2.9	沸水收缩率	210
5.3	碳纤维产品的分析检测	211
5.3.1	密度	211
5.3.2	复丝拉伸强度、拉伸模量、断裂延伸率	212
5.3.3	表面上胶剂含量	217
5.3.4	复合材料层间剪切强度	218
5.3.5	钩接强力	220
5.3.6	灰分	221
5.3.7	饱和吸水率	222
5.3.8	碳含量	222
5.3.9	碱及碱土金属离子含量	224
5.3.10	碳纤维的直径、截面形态、表面形貌	225
	参考文献	226
6	碳纤维复合材料	227
6.1	碳纤维复合材料的制备技术	229
6.1.1	碳纤维增强树脂基复合材料	229
6.1.2	碳/碳复合材料 (C/C)	242
6.1.3	其他复合材料	245
6.2	碳纤维复合材料的应用领域	249
6.2.1	国内外碳纤维复合材料的整体需求	249
6.2.2	碳纤维复合材料在三大领域的应用	250
6.2.3	在其他领域中的应用	267
6.3	碳纤维复合材料的回收利用	269
	参考文献	271

1

PAN 基碳纤维的生产技术

1.1 PAN 纺丝液的制备

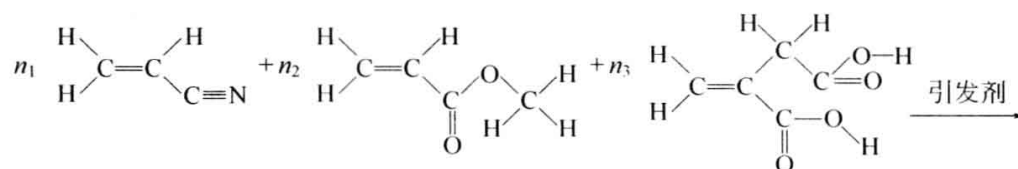
1.1.1 概述

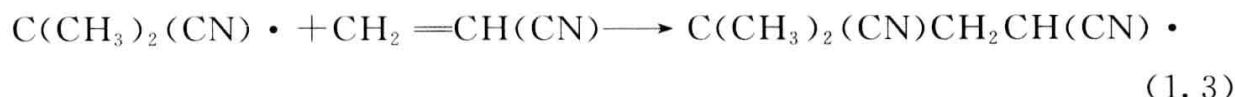
丙烯腈聚合反应是碳纤维生产中的关键技术，高品质的聚丙烯腈（PAN，下同）是制备优质原丝和优质碳纤维的前提。

虽然国内外各企业生产碳纤维用 PAN 原丝在质量、生产工艺和具体技术细节上各有特点，但制备原理基本相同。聚合单元采用丙烯腈和第二单体、第三单体在溶剂中进行共聚反应，生成 PAN 高分子共聚物溶液（PAN 纺丝液）；PAN 纺丝液经计量泵输送至纺丝单元，经喷丝凝固和牵伸等物理过程形成 PAN 原丝。单一的丙烯腈聚合物经纺丝所得纤维其弹性差、易断，无论直接用作织物还是制作成碳纤维等产品性能均不理想。工业生产中采用加入第二单体、第三单体的方式解决。第二单体主要有丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯等，含有烯酸酯结构，用于削弱 PAN 中分子间力，消除脆性，降低材料玻璃化温度，提高可纺性。第三单体主要包括丙烯磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠、甲基丙烯苯磺酸钠、衣康酸（IA，下同）等，在分子链上增加羧基链节，用于腈纶行业可以提高染色性能。但碳纤维不需要染色，引入第三单体是为了增进其预氧化过程和环化架桥作用，带苯环的磺酸盐会阻碍环化过程，所以基本上只使用 IA。引发剂可采用偶氮类、有机过氧化物类、氧化还原体系等，在一定的温度下分解产生自由基，引发单体链式聚合。

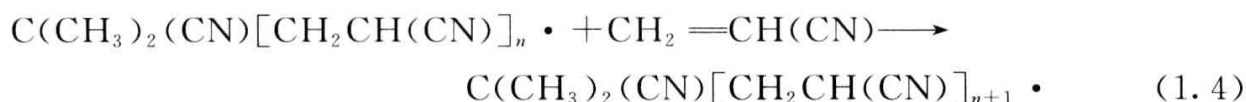
聚合反应的过程为：将丙烯腈、溶剂和少量助剂加入反应釜，控制一定的温度和搅拌速度，丙烯腈和第二单体、第三单体在引发剂的作用下，双键被打开，并彼此连接为线性 PAN 链，释放出反应热，最终生成 PAN 大分子；再经过后处理工序成为最终的纺丝液，供给纺丝单元。聚合物的数均分子量通常控制在 7 万~12 万之间。

吉林石化公司采用丙烯腈、IA、丙烯酸甲酯在偶氮二异丁腈（AIBN，下同）或过硫化物引发作用下共聚，其反应式为：

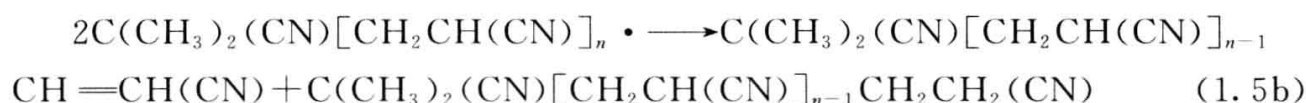




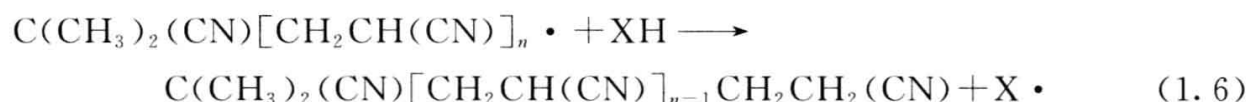
增长：链引发反应形成的单体自由基，打开第二个单体分子的 π 键，成为新的自由基，此传递过程其活性并不衰减，继续与其他单体加成，形成越来越长的链自由基。



终止：增长的自由基彼此反应失去活性，生成稳定的高分子化合物。存在两个链自由基之间的双基终止和链自由基和初级自由基之间的单基终止，前者包括独电子相互结合生成共价键的偶合终止和一个原子发生转移的歧化终止。



转移：链自由基从其他分子（单体、溶剂、引发剂、大分子等）上转移获得一个原子，使链自由基本身终止。这个分子成为新的自由基，但如果其活性明显低于链自由基，也不能继续引发聚合，而只能与其他自由基双基终止，起到阻聚、终止链式反应的作用。



丙烯腈溶液聚合是强放热反应，聚合过程中会释放出大量的反应热，如果该热量不能及时移出，引发剂快速分解，物料温度迅速升高，反应釜内会出现反应失控，甚至发生安全事故。瞬时移出反应热使聚合釜内热量达到动态平衡是保证聚合物质量稳定的关键因素之一。聚合热量移出的最大难点是：随着反应釜内聚合物浓度和物料黏度增高，传热系数下降，物料自身及物料与反应釜壁之间的热交换困难。因此丙烯腈溶液聚合釜的设计必须考虑传质传热问题。目前普遍使用的聚合反应釜为立式，带有内外换热结构（盘管、导流筒、夹套等），换热用水来自恒温水系统。反应釜带有用变频调速的搅拌装置，搅拌器为特殊设计，一般采用锚式、螺带式、特殊轴流式或上述类型的复合结构，使釜内具有一定黏性的有机溶液处于良好的流动和换热状态，确保釜内聚合物料温度均匀。尤其对于设置了导流筒的聚合釜，搅拌器做旋转运动时，釜内的物料沿着导流筒外壁在螺旋推压作用下向上运动，再沿螺叶中心轴垂直往下流，

能够实现全混合，比较适宜黏性体系。

1.1.1.2 聚合工艺流程

丙烯腈聚合可采用连续、间歇两种工艺流程，各有其优越性。

间歇聚合相对简单，聚合釜内单体分子在规定的聚合时间内经历链式反应全过程（引发→链增长→终止或转移），其反应程度比较平均，大分子链之间差异较小。但聚合过程放热集中，聚合前后体系黏度等物理特性差异大，控制相对困难。

连续聚合实际反应过程复杂，除开停车阶段外，聚合釜内单体分子理论上只参与链增长过程，大分子链之间链长差异较大（因为对于黏性物质，混合均匀是相对的，难免出现个别超长链分子）。但聚合反应放热均匀、分散，聚合釜内物料体系黏度等物理特性不随时间变化，控制比较容易。

吉林石化公司曾经在中试装置上对两种聚合工艺获得的纺丝液和由此纺丝液经过相同条件获得的原丝和碳纤维进行了分析，间歇聚合 PAN 分子量分布窄，原丝和碳纤维在质量稳定性方面也稍好于连续聚合产品，与技术最先进的日本东丽公司产品性能更为接近，见表 1.1。

表 1.1 两种工艺获得的 PAN 及原丝性能比较

项 目	日本东丽公司	连续聚合	间歇聚合
纺丝液数均分子量(\overline{M}_n)	8.89	9.34	8.25
纺丝液分子量分布	2.3	3.0	2.7
原丝线密度 CV 值/%	0.93	1.5~2.5	0.8~1.7
碳纤维线密度 CV 值/%	0.5	1.2~1.7	0.7~1.2

从表 1.1 可见，适宜的 PAN 分子量和分子量分布有利于提高原丝及碳纤维产品的性能及均一性，同时，间歇聚合产品性能更好。

此外，试验结果表明，间歇聚合产生的凝胶量少，减少了聚合釜的清釜频率，且过滤器的更换频次延长（见表 1.2）。

表 1.2 不同聚合工艺清釜及过滤器更换频次对比

项 目	清釜间隔/个月	过滤器更换间隔/个月
连续聚合方式	2	1~2
间歇聚合方式	8	1~2
间歇聚合方式	5	3~4

因此，吉林石化公司在工业生产中，选择了间歇聚合反应工艺。

1.1.1.3 PAN 纺丝液指标的确定

PAN 纺丝液通常用 PAN 分子量、单体转化率、旋转黏度三个指标来表征。

(1) PAN 分子量

PAN 分子量愈大, PAN 原丝产品的强度愈高 (见图 1.1)。由图可见, 随着分子量的增高, 原丝的强度随之增高。但是分子量过大, 会影响纺丝的可纺性。因此, 需要控制 PAN 分子量在适宜的范围之内。

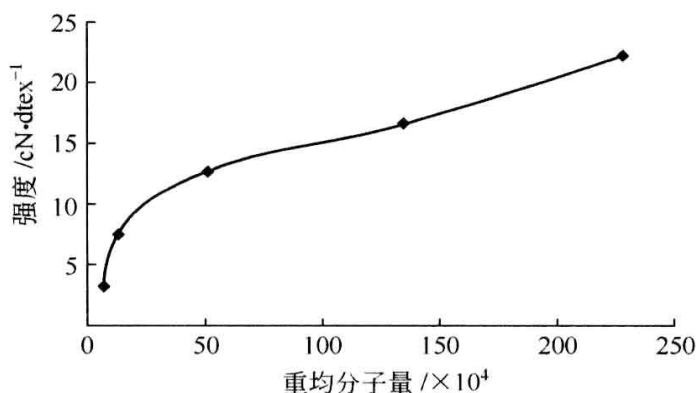


图 1.1 PAN 分子量与 PAN 纤维强度之间的关系

直接测定 PAN 分子量, 数据获取速度慢。在实际生产中, PAN 分子量不宜作为中控指标。但分子量与特性黏数 $[\eta]$ 具有较好的对应关系, 特性黏数 $[\eta]$ 又可由增比黏度 η_{sp} 计算获得, 而增比黏度是可以通过乌式黏度法进行简单测定的。因此, 在实际生产中通常将增比黏度作为中控指标, 间接表征 PAN 的分子量。

同一聚合物, 其相对分子质量 M_r 与特性黏数 $[\eta]$ 之间的关系可以用 Mark Houwink 方程表示, 即:

$$[\eta] = KM_r^\alpha \quad (1.7)$$

在一定分子量范围内, K 和 α 是正的常数。显然, 特性黏数 $[\eta]$ 随着 PAN 分子量的提高而增大。

特性黏数 $[\eta]$ 与增比黏度 η_{sp} 之间的关系如下式:

$$[\eta] = \ln(\eta_{sp}) / \rho \quad (1.8)$$

ρ 表示质量浓度, 按现行国家标准用 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位, 则特性黏数单位为 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

聚合开始时, 单体浓度高, 主要进行的是增长反应, 生成聚合度高的长链聚合物。而在聚合后期, 单体浓度较低, 终止反应概率增加, 易生成短链聚合物, 甚至低聚物。低聚物的生成将影响 PAN 原丝的产品性能。

反应速度与引发剂浓度、单体浓度、温度、聚合时间之间的关系如下：

$$d[M_o]/dt = -K[AIBN]^{1/2}[M_o] \quad (1.9)$$

$$d[AIBN]/dt = -K_d[AIBN] \quad (1.10)$$

$$K_d = A \exp(-B/T) \quad (1.11)$$

式中 $[M_o]$ ——单体的总摩尔浓度；

$[AIBN]$ ——引发剂的摩尔浓度；

t ——聚合时间；

T ——热力学温度；

A, B ——常数。

由式(1.9)~式(1.11)可见，提高聚合温度或增加引发剂用量，都会加快聚合反应速度。因此，聚合温度和引发剂用量是影响分子量重要的工艺参数。

(2) 转化率

转化率表征单体转化成为聚合物的比例。低转化率不仅降低了物料利用率，也给后期的脱单工序增加了负担，从生产成本角度考虑显然是不合理的。但提高聚合转化率与 PAN 分子量之间存在一定的矛盾。聚合转化率随时间的增加而提高，接近 100% 的单体转化需要大幅度延长聚合时间，后期生成的低分子聚合物使平均聚合度降低，对 PAN 分子量及其分布都会产生不利的影响。实际生产中一般将聚合转化率控制在 90% 左右。

(3) 旋转黏度

旋转黏度即动力黏度，又称绝对黏度，单位用 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 表示，可以直接用旋转黏度计测量。如果使用落球法测量，将获得一个时间数值，也能与旋转黏度对应，被称为落球黏度。落球法精度不高但操作简单，也常作为中控指标间接表征动力黏度。

旋转黏度可以用聚合物浓度、特性黏度和温度的函数关系来表示。

$$\lg \eta = A[\eta]/c + B/T - C \quad (1.12)$$

式中 η ——旋转黏度， $0.1 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ；

c ——聚合物浓度，%；

T ——温度，K；

$[\eta]$ ——特性黏度；

A, B, C ——常数。

旋转黏度的大小主要受 PAN 分子量的影响，但也与聚合物浓度、温度等因素有关。提高聚合物浓度，会大幅度增大动力黏度。实际生产中，在一定的 PAN 分子量下通过调整投料浓度来控制最后纺丝液的黏度。一般投料浓度为

20%左右。

温度对旋转黏度的影响较大，因此实际测量旋转黏度时，必须在一定的温度下进行。一般测定旋转黏度的温度为 45~60℃。

1.1.1.4 纺丝液的后处理

聚合反应结束后，纺丝液体系内并非只有溶剂和 PAN 共聚物，还包括未反应的单体（主要为丙烯腈分子）、微量水、残余引发剂和低分子物。因为体系中还存在链端具有活性的高分子链和单体，还会继续反应使链增长，影响纺丝液的均一性。另一方面，在体系黏度大、传质传热困难的情况下，链增长反应产生的聚合热可能造成局部温度过高，PAN 大分子链发生支化反应甚至产生凝胶，降低纺丝液的品质。因此，需要设置真空脱单工序，在适宜的温度、压力下将残余丙烯腈单体从 PAN 溶液中脱出。

此外，溶液在贮存、输送过程中难免混入气体，如果带入纺丝过程，气泡随时可能从纤维中逸出产生孔洞，成为影响碳纤维力学性能的重要因素。因此需设置脱泡工序将气泡从 PAN 溶液中脱除。

脱单、脱泡及过滤构成了 PAN 纺丝液的后处理工序。

1.1.2 硝酸法丙烯腈聚合

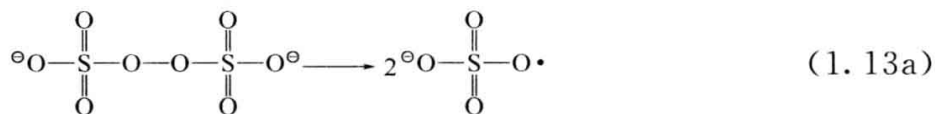
吉林石化公司硝酸法技术研究始于 20 世纪 70 年代，并于 80 年代建成中试装置，聚合单元干基纺丝液量（以 PAN 计）为 $72\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

吉林石化公司自主开发出了硝酸法连续聚合成套工艺技术。聚合工艺流程按照单体转化率划分为前后两段聚合，进、出料均为连续过程。其反应过程为：所有原料和助剂在混合成均匀溶液后，连续、定量地加入到第一聚合釜，并与釜中已达到一定转化率（65%以上）的丙烯腈-聚丙烯腈-硝酸水溶液进行反应；该阶段得到的 PAN 聚合物连续送入第二聚合釜继续聚合，达到较高转化率（90%以上）；PAN 溶液经过脱单、脱泡、过滤等工序处理后恒压输送至纺丝单元。

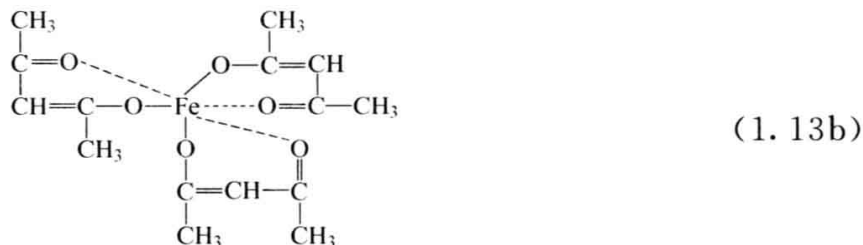
1.1.2.1 工艺流程

采用丙烯腈为主单体，衣康酸、丙烯酸甲酯等为共聚单体，硝酸为溶剂，以过硫酸铵-乙酰丙酮-硝酸铁构成的氧化还原体系引发进行自由基链式聚合反应。反应机理如下。

过硫酸铵在促进剂乙酰丙酮作用下分解生成自由基，引发丙烯腈及共聚单体聚合。



乙酰丙酮的烯醇式结构在强酸中与 Fe^{3+} 形成稳定的红色螯合物。



该螯合物与过硫酸铵组成氧化还原体系。

典型的工艺流程如图 1.2。

1.1.2.2 原料指标

(1) 丙烯腈 (GB 7717.1~7717.12—87)

丙烯腈指标见表 1.3(a)。

表 1.3(a) 丙烯腈指标

项 目	指 标
外观	透明液体,无悬浮物
纯度/%	≥ 99.3
丙烯醛/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 4.0
总氰(以氢氰酸计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 1.0

(2) 丙烯酸甲酯 (ZB. G 17012—87)

丙烯酸甲酯指标见表 1.3(b)。

表 1.3(b) 丙烯酸甲酯指标

项 目	指 标
纯度/%	≥ 99.5
酸度(以丙烯酸计)/%	≤ 0.01

(3) 衣康酸

衣康酸指标见表 1.3(c)。

表 1.3(c) 衣康酸指标

项 目	指 标
纯度/%	≥ 99.0
腈化物/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 10

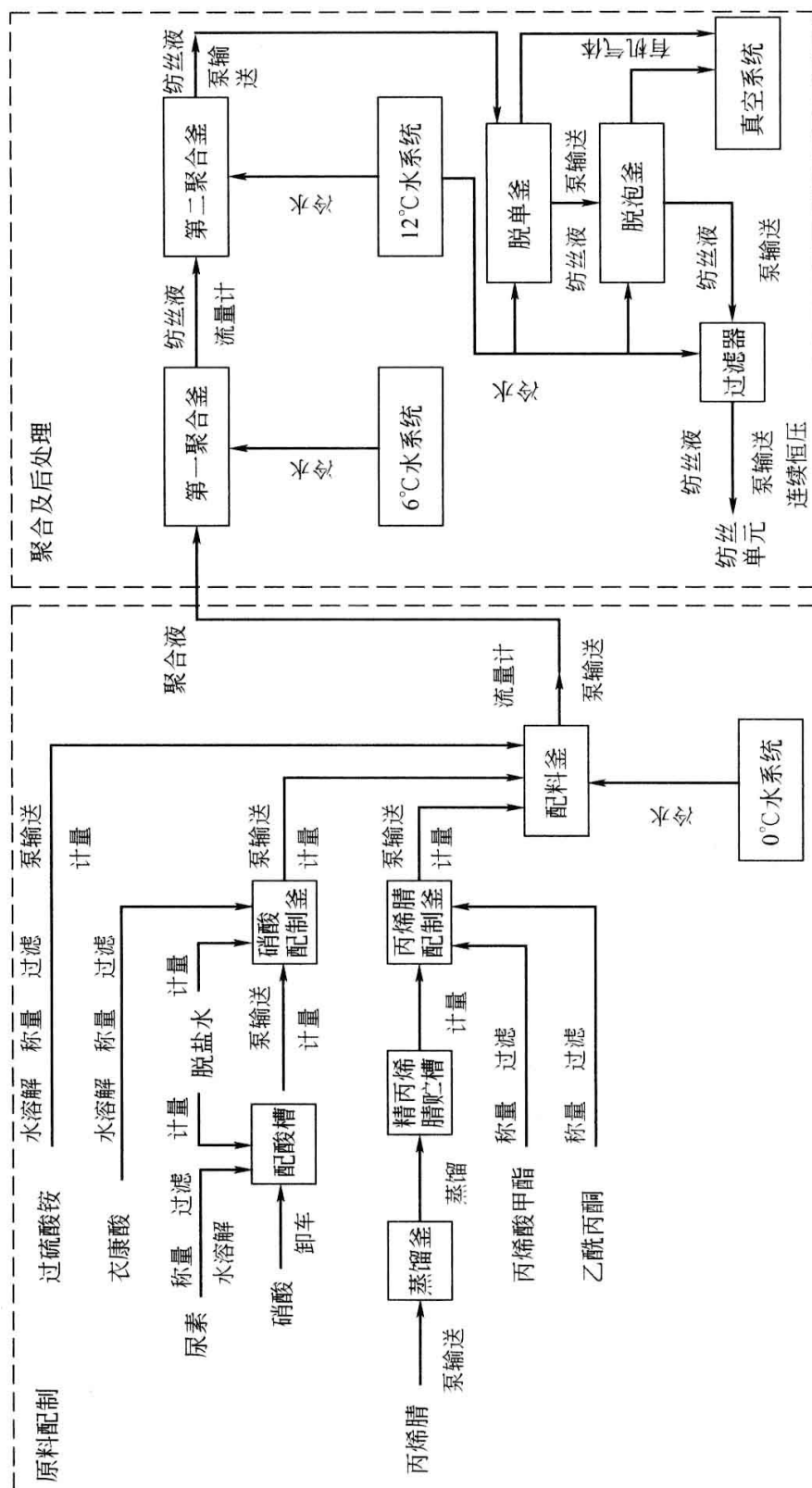


图 1.2 硝酸法丙烯酸聚合生产流程简图

(4) 硝酸

硝酸指标见表 1.3(d)。

表 1.3(d) 硝酸指标

项 目	指 标
纯度/%	≥ 98.2
氯离子/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 0.5
铝离子/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 2

(5) 过硫酸铵（化学纯）

过硫酸铵（化学纯）指标见表 1.3(e)。

表 1.3(e) 过硫酸铵指标

项 目	指 标
纯度/%	≥ 98.5

(6) 乙酰丙酮（化学纯，指标略）。

(7) 硝酸铁（化学纯，指标略）。

(8) 尿素（化学纯，指标略）。

1.1.2.3 主要操作过程

硝酸法聚合单元生产流程由原料配制、聚合及后处理两个操作部分组成，其中原料配制为间歇操作，聚合及后处理为连续工艺过程；此外还包括冷冻水、真空等一些辅助系统。

(1) 原料配制

单体和引发体系物料进入聚合釜前，需要进行溶解、计量、混合、输送、过滤等操作，丙烯腈需经闪蒸脱阻，这些聚合前的非反应操作构成原料配制。

桶装丙烯腈输送进入丙烯腈蒸馏釜，脱除阻聚剂，冷凝后收集入精丙烯腈贮槽。在计量后投入丙烯腈配制釜，按比例加入丙烯酸甲酯和乙酰丙酮，搅拌均匀并过滤后，用泵输送至丙烯腈计量槽内待用。

硝酸由槽车卸料后进入配酸槽稀释成约 70% 的硝酸水溶液，用氮气吹除其中的氮氧化物 (NO_2)，加入一定量的尿素水溶液至无色，计量后加入硝酸配制釜。用定量脱盐水溶解称量好的尿素和硝酸铁，与按比例称重的衣康酸一同加入硝酸配制釜。上述物料搅拌溶解后，加入脱盐水精确调整硝酸浓度，再降温至 0°C ，用泵输送至硝酸计量槽中待用。

将过硫酸铵在指定容器中溶解好，过滤后放入量筒内待用。

启动混料釜搅拌器，依次加入经计量的丙烯腈混合液、硝酸混合液，聚合前 10min，定量加入配制好的过硫酸铵溶液。

(2) 聚合及后处理

① 聚合 聚合反应为两段连续聚合，分别在两个反应釜中进行。第一聚合釜具有全混式搅拌器和导流筒换热结构，即：位于导流筒内侧的搅拌器向上提升物料，至最高点后从导流筒外部环形区落下，如此循环，达到混合。该阶段的工艺特点是催化剂浓度、单体浓度都较高，反应速度快。氧化还原引发体系引发活性较高，引发反应快，放热集中，因此为了降低反应速度，聚合温度一般控制在较低温度下（8℃以下）进行，防止超温或爆聚。

当聚合转化率达到 60%~65%，进入第二聚合釜进行二段聚合，聚合转化率达到 90%以上时，结束聚合反应，进入下一道工序。

由于低温下 PAN 聚合液的黏性较高，流动性不好，为了保证换热，聚合釜通常都有刮壁装置强制聚合液在设备内壁表面更新，同时尽量减少内构件的复杂性，消除死角，以免局部温度过高，产生凝胶。

② 脱单脱泡 由于聚合结束后，还有少量的单体未聚合，需要脱除，以免产生低分子 PAN 聚合物，影响纺丝液质量。

硝酸法的脱单脱泡在同一工序内完成，使用真空薄膜蒸发器，真空下低沸物丙烯腈（AN，下同）及气泡被脱除实现脱单脱泡。

脱单脱泡的工艺流程：纺丝液由二聚釜出料泵连续、定量送入脱单脱泡塔，在塔上部的圆盘和内壁上呈薄膜状缓慢流动进入下部贮存。流动过程中，由于温度和真空条件使纺丝液中未反应的单体（同时伴有少量的溶剂和水等低分子物）蒸发进入气相，被真空系统带走实现脱单目的；同时，纺丝液体系夹带的气泡在薄膜状流动过程中破碎，脱离液相，被真空系统带走，实现脱泡目的。

③ 过滤输送 聚合制得的 PAN 聚合液中含有少量的杂质和微量的凝胶，需要采用多级过滤去除。

聚合使用的原料和 PAN 纺丝液均采用精密过滤，保证纺丝液质量。

(3) 辅助系统

包括冷冻水、真空等工序。由于聚合反应在低温下进行，各工序的降温、伴冷都通过低温水实现。由于不同工位所需温度和撤热条件不同，现场使用 0℃、6℃、12℃ 三套循环水系统，采用氨冷方式降温。为了防止循环过程中低温冻堵，水中加入工业乙醇（浓度超过 30%）作为防冻剂。

1.1.2.4 聚合主要中控指标

聚合主要中控指标见表 1.4。

表 1.4 聚合中控指标

采样地点	介质名称	分析项目	控制指标	分析频次
丙烯腈计量槽	脱阻后丙烯腈	纯度/%	≥ 98.5	1 次/批
硝酸计量槽	配制后硝酸	纯度/%	67 ± 0.2	1 次/批
冷冻水贮罐	配制后冷冻水	乙醇浓度/%	32 ± 2	1 次/批
第一聚合釜	纺丝液	转化率/%	$65 \sim 75$	1 次/批
第二聚合釜	纺丝液	转化率/%	≥ 90	1 次/批
脱泡釜出料	纺丝液	增比黏度 转化率/%	1.0 ± 0.05 $90 \sim 94$	3 次/24h

1.1.2.5 主要工艺控制指标

主要工艺控制指标见表 1.5。

表 1.5 聚合工艺控制指标

监控部位	工艺内容	指 标
0℃冷冻水槽	液位/%	$50 \sim 65$
6℃冷冻水槽	液位/%	$50 \sim 65$
15℃冷冻水槽	液位/%	$50 \sim 65$
第一聚合釜	温度(混合段)/℃	$0 \sim 4$
第一聚合釜	温度(聚合段)/℃	$6 \sim 8$
第二聚合釜	温度(一段)/℃	$10 \sim 11$
第二聚合釜	温度(二段)/℃	$13 \sim 14$
第二聚合釜	温度(三段)/℃	$14 \sim 15$
脱泡釜	温度/℃	$15 \sim 16$
脱泡釜	真空度/MPa	≥ -0.092
过滤器	入口压力/MPa	≤ 1.1
压滤泵	泵头压力/MPa	≤ 1.7

1.1.2.6 影响聚合反应的因素

(1) 原料配制

氧化还原体系所需的各种原料（过硫酸铵、乙酰丙酮、硝酸铁、尿素）用量较小、稳定性差，因此配制要求严格。物料贮存过程中过硫酸铵易分解，必须低温遮光贮存。同时，一般要求在聚合前 2h 内配制。

聚合所需硝酸浓度必须恒定，否则对聚合速度、产物黏度指标等都有较大

影响，实际生产中根据硝酸浓度与密度的对应关系使用比重计测量，确定补充硝酸、脱盐水的量，配制成一定浓度的硝酸水溶液。此外，还需严格控制氮氧化物含量（一般要求低于 5×10^{-6} ），以避免发生爆炸。具体方法是：一方面通入空气吹除；另一方面加入过量尿素（ $1 \sim 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸）去除以非电离形式存在的过量硝酸，避免其进一步转化成氮氧化物，反应式如下：



(2) 硝酸浓度对聚合反应的影响

由图 1.3(a)，图 1.3(b) 分别可见硝酸浓度对聚合转化率和 PAN 分子量均有较大的影响。为了制得适宜的 PAN 分子量和达到较高聚合转化率，硝酸水溶液浓度控制在 66%~68% 之间为宜。

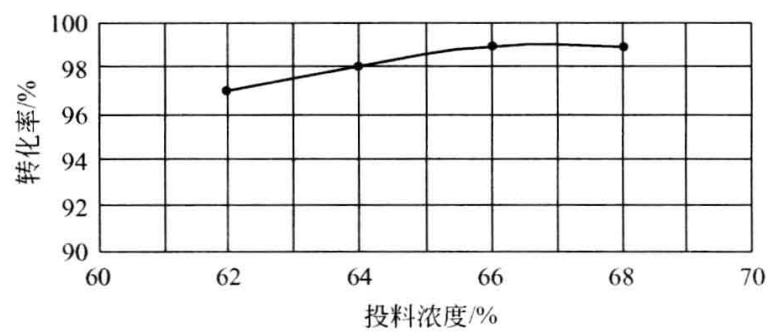


图 1.3(a) 硝酸浓度对聚合转化率的影响

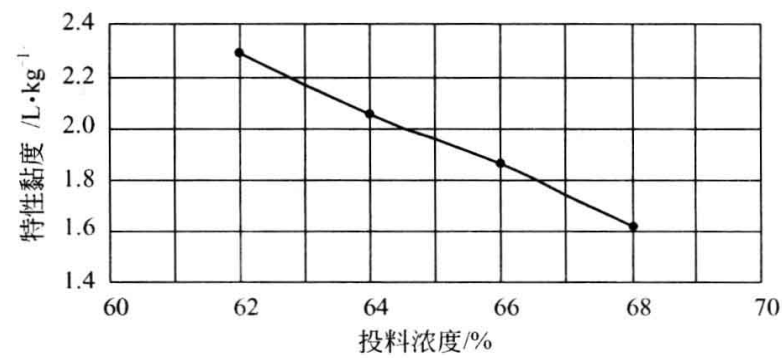


图 1.3(b) 硝酸浓度对特性黏度的影响

(3) 单体投料浓度对聚合反应的影响

由图 1.3(c)，图 1.3(d) 分别可见投料浓度对聚合转化率和 PAN 分子量都有较大的影响。此外，投料浓度还对纺丝单元 PAN 纺丝液凝固成型有较大影响。单体投料浓度一般控制在 19% 左右。

1.1.2.7 工艺特点

硝酸法聚合工艺虽然所用溶剂、助剂成本低，且硝酸作为无机溶剂有利于

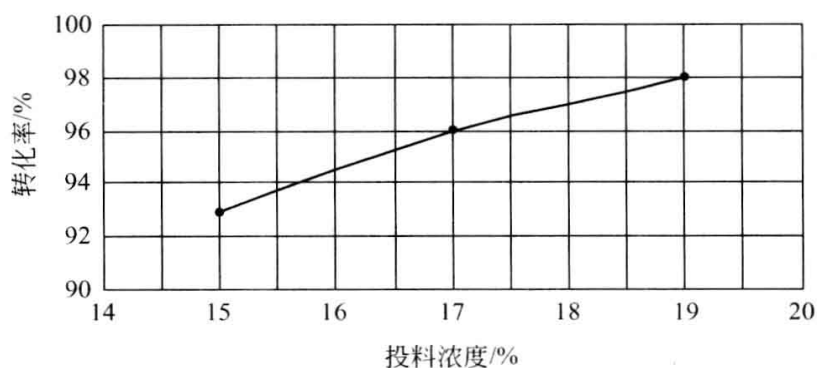


图 1.3(c) 单体投料浓度对聚合转化率的影响

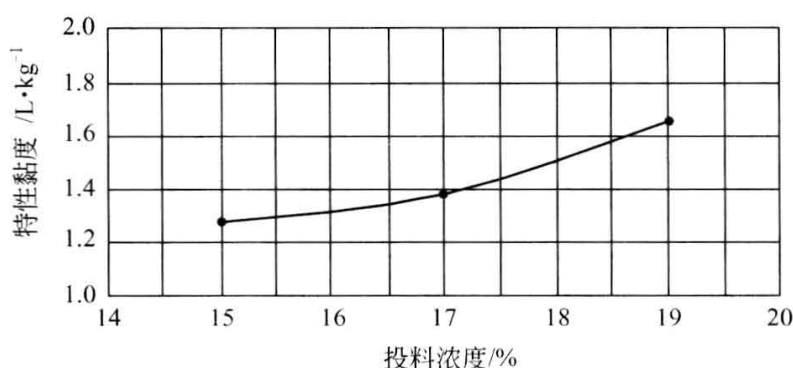


图 1.3(d) 单体投料浓度对特性黏度的影响

PAN 纺丝液凝固成型，易制得截面形状好、结构致密的原丝产品，但也存在以下主要缺点。

① 安全性较差。首先一旦冷冻水系统发生问题，聚合釜温度会快速升高并无法控制，很容易造成系统停车甚至设备损坏。其次硝酸酸性和氧化性都较强，生产中使用的各类有机物质一旦有泄漏，就可能与之剧烈反应并放热，酿成严重事故。此外，真空系统长期接触有机物和浓硝酸会形成硝基化物附着于管壁，如遇撞击或高温有爆炸危险。

② 低温聚合成本高，工艺稳定控制难。引发体系要求低温聚合，普通空调低温水（7~12℃）不能满足要求，必须设置带有制冰能力的冷冻系统和添加防冻剂的低温循环水系统，公用工程成本高。引发体系对温度的敏感性也让反应及贮存条件变得苛刻，工艺调整空间很小，操作弹性差。

③ 硝酸腐蚀严重，检维修成本高，稀溶液难以回收。硝酸很容易与水蒸气结合成酸雾进入空间，使现场设备和各类碳钢管线、支架锈蚀，常规防腐处理无法解决。空间的酸雾也给操作人员带来人身伤害，劳保防护困难。

基于以上原因，硝酸法尽管生产出了基本符合市场需求的产品，但没有成为碳纤维工业生产的主流方法。目前采用该方法的装置基本已经停产。

1.1.3 DMSO 法丙烯腈聚合

吉林石化公司 DMSO 法中试装置建于 2001 年，聚合单元初期为连续聚合，干基纺丝液量（以 PAN 计）为 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ ，改造后为间歇聚合，产能为 $30\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。2009 年，建成了百吨级 DMSO 法工业化试生产装置，其聚合单元产能为 $410\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ ，采用间歇聚合。

1.1.3.1 工艺流程

将丙烯腈、共聚单体、引发剂溶于 DMSO 并混合均匀后配制成聚合液，通过聚合反应使单体转化为 PAN，制备 PAN 纺丝液。该纺丝液经脱单、脱泡、过滤等后处理工序，达到规定要求的中控指标，直接送往纺丝单元。

DMSO 法聚合单元生产流程由原料配制、聚合及后处理两个操作部分组成，其中原料配制为间歇生产，聚合工序可采用连续或间歇聚合方式，后处理为连续工艺过程。此外还包括热水、真空、单体回用等一些辅助系统。

(1) 连续聚合工艺流程

吉林石化公司自主开发了从实验室研究到中试规模、再到工业规模生产的全套技术。在中试生产阶段，最初采用连续聚合法，即聚合主体过程按照转化率划分为前后两段，进、出料均为连续过程，无批次划分。其生产过程为：所有原料和助剂在混合成均匀溶液后，连续、定量进入第一聚合釜，并与釜中已达到一定反应程度（70%以上）的丙烯腈-聚丙烯腈-二甲基亚砷溶液进行反应；该阶段得到的 PAN 聚合物送入第二聚合釜继续聚合，达到较高转化率（90%以上）；此后经过脱单、脱泡、过滤等处理后恒压输送至纺丝单元。

中试生产的连续聚合工艺流程如图 1.4。

(2) 间歇聚合工艺流程

间歇聚合进、出料均为间歇过程，严格按批次操作。其生产过程与连续聚合的不同之处在于，配制好的原料、助剂溶液按批次间歇加入聚合釜，聚合反应在同一反应釜内完成，达到较高转化率（90%以上）；此后的后处理过程与连续聚合基本相同，但需要在聚合工序的后部增加贮胶釜以连接聚合和纺丝工序。

中试生产的间歇聚合工艺流程如图 1.5。

百吨级工业装置间歇聚合工艺流程如图 1.6。吉林石化公司百吨级 DMSO 法 PAN 聚合生产装置见图 1.7。

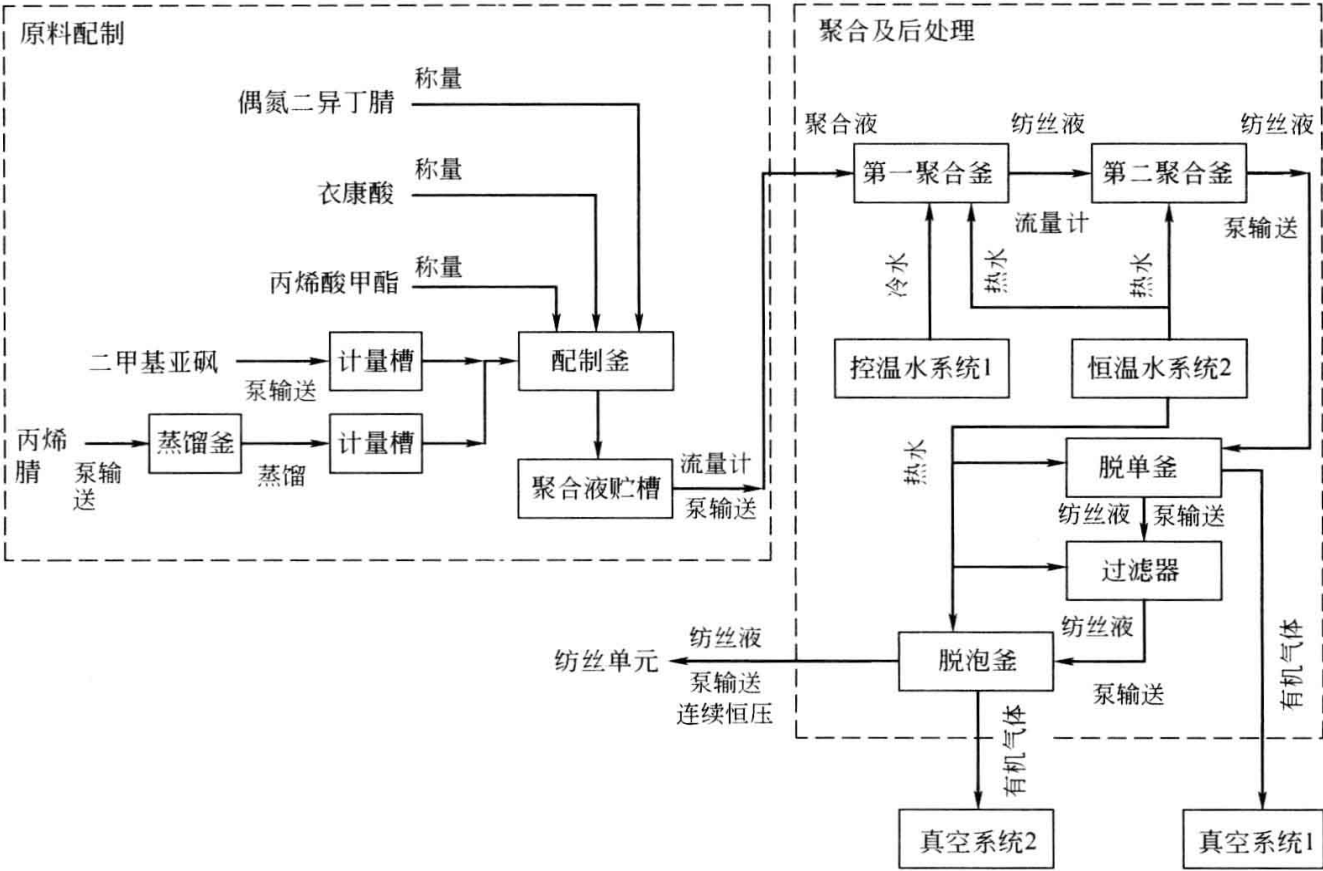


图 1.4 DMSO 法连续聚合工艺流程简图

1. 1. 3. 2 聚合原料指标

(1) 丙烯腈

丙烯腈指标见表 1. 6(a)。

表 1. 6(a) 丙烯腈指标

项 目	指标	备注
外观	无色透明液体	目视法
丙烯醛/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 10	气相色谱法
总氰(以氢氰酸计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 5	化学滴定法
水/%	0. 20~0. 45	卡尔·费休法
噁唑/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 50	气相色谱法
pH 值	6~9	玻璃电极法

(2) 二甲基亚砜

二甲基亚砜指标见表 1. 6(b)。

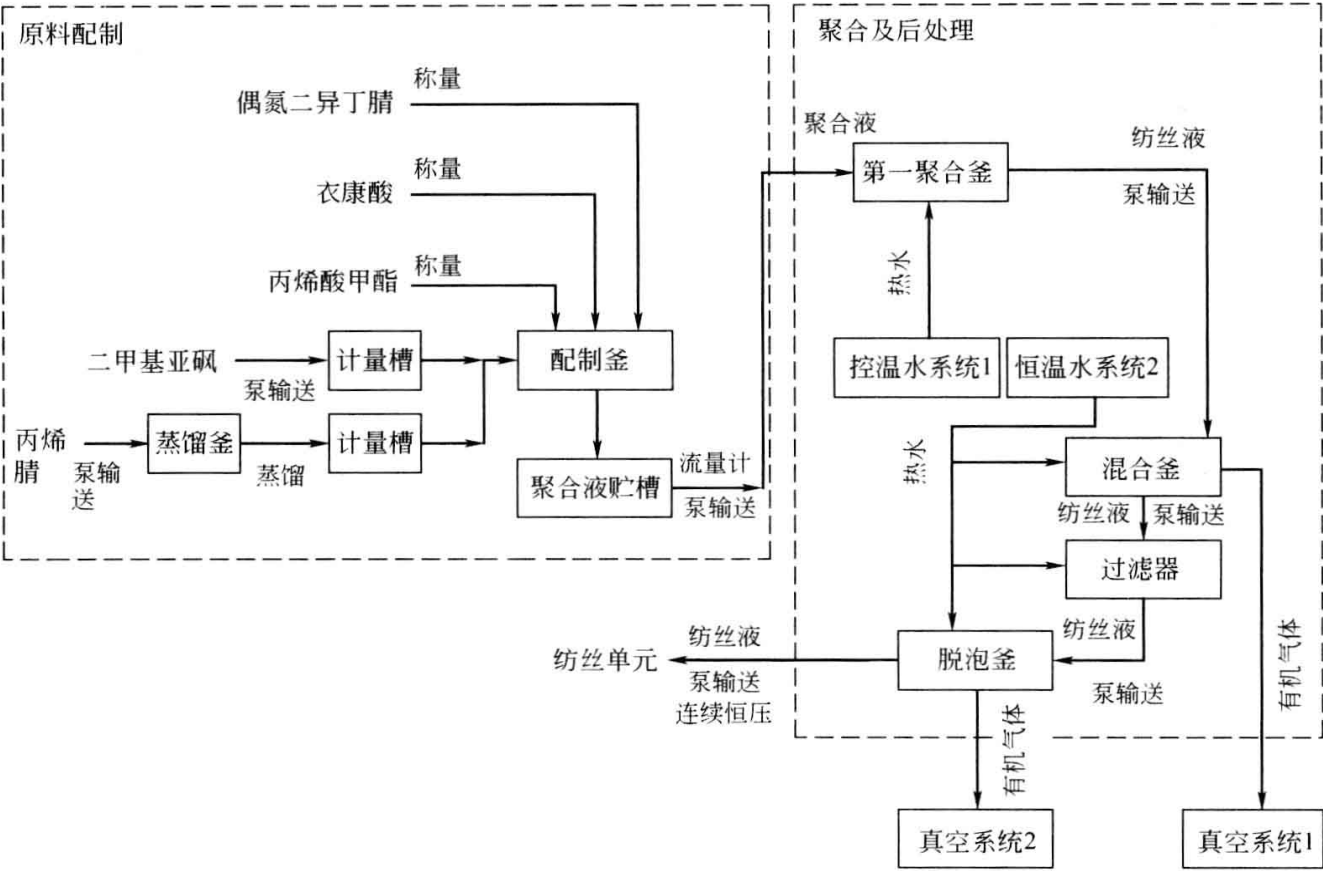


图 1.5 DMSO 法间歇聚合工艺流程简图

表 1.6(b) 二甲基亚砷指标

项 目	指标	备注
外观	无色透明液体	目视
纯度/%	≥ 99.9	气相色谱法
杂质/%	≤ 0.10	气相色谱法
折射率(20℃)	1.4775~1.4790	阿贝折光法
水/%	≤ 0.10	卡尔·费休法
结晶点/℃	≥ 18.10	结晶点仪法
酸值(以 KOH 计)/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 0.03	化学滴定法
透光度(400nm)/%	≥ 96.0	分光光度法
碱金属及碱土金属(K,Ca,Na,Mg,Fe)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 0.65	原子吸收法

(3) 偶氮二异丁腈

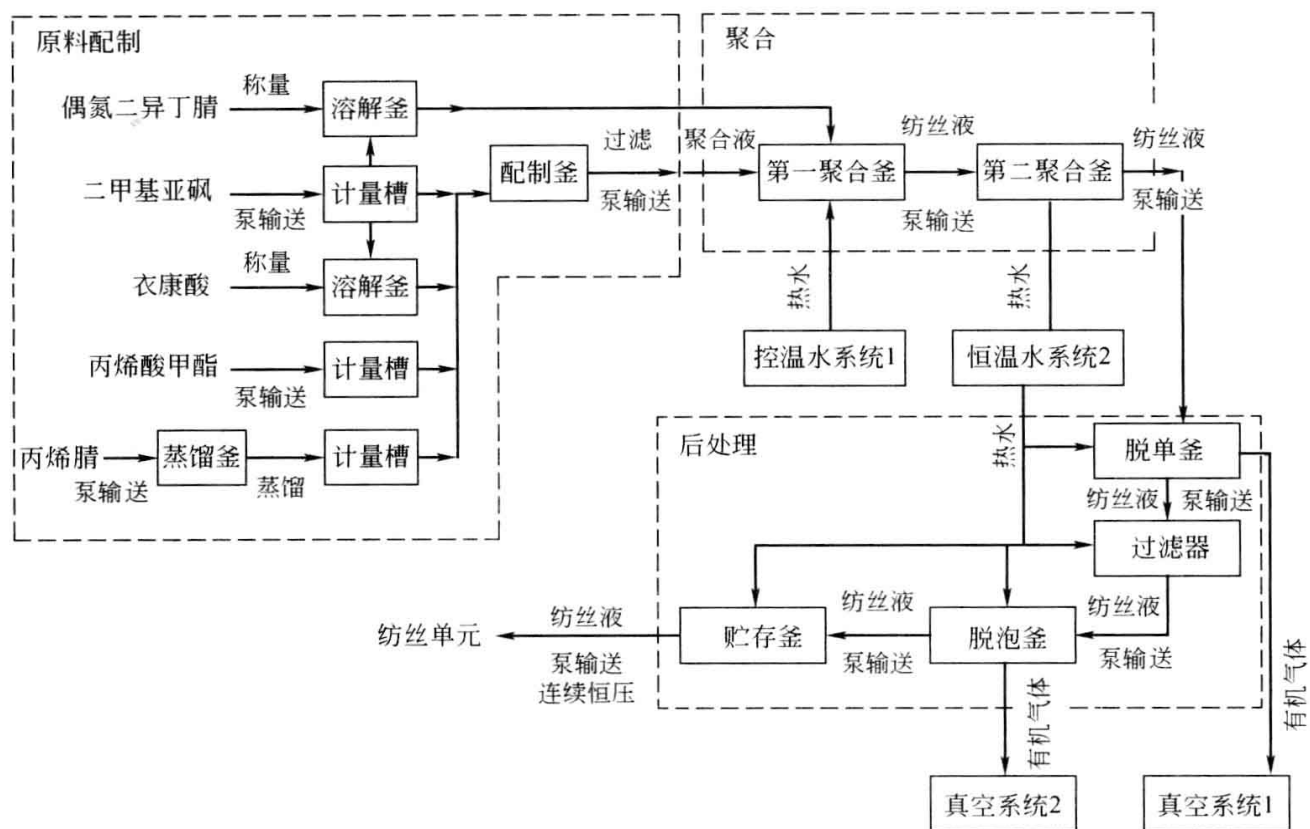


图 1.6 百吨级 DMSO 法间歇聚合生产工艺流程简图

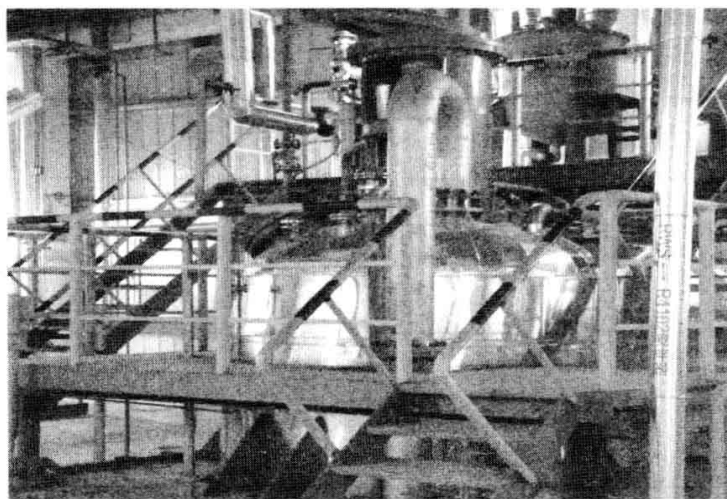


图 1.7 吉林石化公司百吨级 DMSO 法 PAN 聚合生产装置

偶氮二异丁腈指标见表 1.6(c)。

表 1.6(c) 偶氮二异丁腈指标

项 目	指标	备注
外观	白色针状或结晶粉末	目视法
熔点/℃	≥ 100	熔点仪法
纯度/%	≥ 99.0	化学滴定法

续表

项 目	指标	备注
乙醇不溶物/%	≤ 0.03	沉淀重量法
挥发物(乙醇和水)/%	≤ 0.3	卡尔·费休法
碱金属及碱土金属(K,Ca,Na,Mg,Fe,Cu)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 5.0	原子吸收法

(4) 丙烯酸甲酯

丙烯酸甲酯指标见表 1.6(d)。

表 1.6(d) 丙烯酸甲酯指标

项 目	指标	备注
外观	无色透明液体	目视
纯度/%	≥ 99.5 (质量分数)	气相色谱
酸度(以丙烯酸计)/%	< 0.01 (质量分数)	GB/T 17530.4
水/%	< 0.05	滴定法

(5) 衣康酸

衣康酸指标见表 1.6(e)。

表 1.6(e) 衣康酸指标

项 目	指标	备注
外观	白色结晶或粉末	目视法
纯度/%	≥ 99.5	化学滴定法
氯化物(以 Cl^- 计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 25	目视比色法
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	165~169	熔点仪法
色度/APHA	≤ 20	分光光度法
干燥失重/%	≤ 0.5	烘干称重法
灼烧残渣/%	≤ 0.1	烘干称重法
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 100	目视比色法
重金属(以 Pb^{2+} 计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 30	目视比色法
碱金属及碱土金属(K,Ca,Na,Mg,Fe)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 14.5	原子吸收法

1.1.3.3 主要操作过程

(1) 原料配制

参与聚合反应的单体、溶剂、引发剂必须通过准确计量后按一定比例配制；共聚单体和引发剂总量较小，直接投入聚合釜容易造成反应不均，需要提前溶解；丙烯腈需要通过闪蒸脱除阻聚剂；此外各类物料都需要输送、过滤，

最终进入聚合釜。

① 丙烯腈脱阻 丙烯腈单体中含有少量阻聚剂，采用闪蒸方法进行脱除。闪蒸釜内的 AN 加热后汽化脱阻、冷凝后直接进入计量罐，达到指定体积后停止蒸馏，超出部分溢流返回闪蒸釜。计量罐内丙烯腈供原料配制使用。闪蒸釜残液内阻聚剂和重组分浓度不断升高，需要定期排放，送丙烯腈生产装置回收利用。

② 物料溶解 共聚单体（衣康酸、丙烯酸甲酯）和引发剂（偶氮二异丁腈）称重后先后投入溶解槽，使其溶于二甲基亚砷溶液中。其过程为：从 DMSO 计量槽向溶解槽放入一定量的二甲基亚砷（其用量通常按照物料浓度低于 10% 计算），开启搅拌后，加入固体物料并完全溶解。溶解速度一般比较快，溶解温度应在较低温度下进行，避免单体自聚、引发剂分解。

应当注意的是，不同物料均应单独溶解，避免在聚合反应前发生反应。此外，为保证溶解效果，一般要在加入聚合釜前 2h 以上完成溶解。

③ 物料计量 由于 AN 和 DMSO 的用量较大，可采用体积计量方式进行计量。为了避免温度差异造成计量误差（液体物料密度受温度影响），必须对设备内物料进行恒温。来自槽车或贮罐的 DMSO 原料，经过泵输送进入 DMSO 贮槽。根据生产计划用泵输送至 DMSO 计量槽中称量待用，超出计量范围的部分溢流返回 DMSO 贮槽。DMSO 计量槽内部设置螺旋浮子，能够通过改变其浸入液面的体积调节计量体积。AN 直接进入体积恒定的计量罐，超出部分由溢流口返回。

由于共聚单体丙烯酸甲酯（MA，下同）具有毒性和刺激气味，不宜采用人工称量，需要用泵输送至贮槽内低温贮存。再由泵输送至专用计量槽中计量待用，超出计量范围的部分溢流返回贮槽。计量槽形式和使用方法与 DMSO 计量槽类似，需要低温水保护，除了保证体积精确外，也能防止物料自聚。

④ 混合、输送、过滤 所有原料加入配制釜进行配制，搅拌混合并使用冷却水维持内部在常温以下（避免贮存过程单体自聚），在指定的工艺时间通过其出料泵将其送入聚合液贮槽，在低温水和氮封保护下贮存，再经由底部的出料泵和质量流量计、调节阀等控制输送至聚合釜。

原料自身含有微量杂质，这些杂质需要通过过滤工序去除。为了保持生产的连续性，在配制釜和聚合液贮槽之间进行过滤最为适宜。过滤精度在 $1\mu\text{m}$ 以下。

（2）聚合反应

① 连续聚合

a. 主聚合 对于连续聚合，主聚合在第一聚合釜内完成，第一聚合釜具有全混式低速搅拌器和导流筒换热结构，并分为混合（上部）与聚合（中、下部）两段。聚合液贮槽内物料，通过出料泵加压，连续、定量送入第一聚合釜上部混合段。该段有低温水夹套进行保护（温度不超过 20℃），避免刚刚进入的丙烯腈单体发生反应，而只允许其与设备内已具有一定黏度和聚合转化率的物料进行混合。随着第一聚合釜的连续出料，混合后的物料不断进入聚合段。聚合段温度控制在反应所需范围，AIBN 分解产生自由基引发聚合，丙烯腈单体与体系内已聚合的 PAN 大分子链继续聚合并放出聚合热，实现链增长。适宜的搅拌形式和搅拌速度使聚合段物料不断进行全混合，分散丙烯腈单体，同时避免局部过热和高黏物料集中产生超大分子链。PAN 聚合物达到一定分子量后沉降在设备底部非搅拌区，作为前期聚合产物连续进入第二聚合釜进行补充聚合。主聚合转化率达到 70% 以上。

第一聚合釜除开停车外，系统始终保持一个恒定的聚合反应程度。连续进入体系内的 AN 单体分散于 PAN 溶液中，继续与 PAN 大分子链发生反应。聚合反应平稳，放热均匀，易于控制。

b. 补充聚合 第二聚合釜内设置具有径向混合的搅拌器，根据工艺所需的停留时间确定设备体积和设备结构形式。主聚合单体转化率达到一定程度后进行补充聚合，转化率由 70% 左右提高到 90% 以上。

② 间歇聚合 聚合反应在间歇聚合釜内基本完成，间歇聚合釜的搅拌器为快速全混式。混合好的原料一次加入聚合釜内进行聚合反应。聚合反应完成后经泵输送至贮胶釜。聚合反应温度是影响聚合反应的重要因素，聚合温度波动范围应严格控制在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内，确保聚合反应的稳定。间歇聚合转化率一般控制在 90% 左右。

（3）脱单

未聚合的少量 AN 单体需经脱单工序去除。由于 AN 是有毒物质，环保要求应严格控制 AN 的排放，以免造成环境污染。

在一定真空和一定温度下，PAN 纺丝液中的 AN 单体被汽化进入吸收罐，回收再利用。

（4）脱泡

PAN 纺丝液中气泡的存在会影响 PAN 原丝的性能，输送至纺丝单元前必须脱除。

脱泡工序也是在一定的真空和温度条件下，使气泡从 PAN 纺丝液中脱除。

脱泡过程少量 DMSO 溶剂被真空抽出，使纺丝液黏度增高，脱泡出口需

设置在线黏度仪实时监测黏度变化，确保纺丝液黏度的稳定性。

(5) 过滤

制备高性能 PAN 原丝必须对 PAN 纺丝液进行精密过滤，以去除 PAN 纺丝液中的微凝胶和其他杂质。

用于 PAN 纺丝液的过滤器可采用容器式、板框式及管道式等。在实际生产中为了保证生产的连续性，通常采用一开一备的设置方式。过滤材质一般选择不锈钢网、无纺布等，过滤精度一般控制在 $5\mu\text{m}$ 以下。板框过滤器生产能力强，滤材更换和设备检维修方便，普遍用于各类工业生产。容器式过滤器耐压性能好，适合高黏度纺丝液的过滤，适用于 PAN 原丝生产领域。吉林石化公司使用的是容器式过滤器，效果良好。

(6) 中和

由于丙烯腈聚合中加入了含有羧基的共聚单体，使体系呈酸性，影响了纺丝凝固成型。通常采用碱中和，使体系呈弱碱性（pH 值为 8~10），以改善纺丝液的凝固成型，制得结构致密的 PAN 原丝。

(7) 恒压输送

为了控制 PAN 原丝的纤度及其稳定性，需用高精度齿轮泵恒压输送，其精度控制在 $\pm 0.01\text{MPa}$ 以内。

(8) 辅助系统

① 真空和单体回收 在脱单和脱泡工序中脱除的少量丙烯腈、水及少量溶剂进入真空系统，需设置冷凝器和吸收罐。定期分析吸收液中的 AN 浓度，吸收液达到一定量后返回原料配制单元，使丙烯腈得到回收利用。

脱单、脱泡工序分别设置独立的真空系统。脱单真空机组通常使用水环式即可达到所需真空；而脱泡要求的真空度更高，需要在水环机组的基础上增加罗茨或喷射装置；甚至设置多级蒸汽喷射装置，达到高真空度的要求。

② 热水系统 聚合装置热水系统主要用于聚合控温和系统伴热。

连续聚合的第一聚合釜或间歇聚合釜换热负荷大，需用设置独立的热水循环系统，通过蒸汽和冷却水完成聚合前的快速升温 and 聚合初期的降温撤热。连续聚合的第二聚合釜或间歇聚合后的贮胶釜换热负荷小，需要设置一套独立的热水系统实现换热或保温。

脱单、脱泡工序采用一定温度的热水进行保温，纺丝装置纺丝机也需要少量的热水进行伴热，通常可由同一套公用的热水系统完成保温或伴热。全部聚合系统和纺丝液输送管线都应进行恒温伴热，以保持纺丝液黏度的恒定。直接使用上述公用热水系统引出分支管线即可满足。

二甲基亚砜冰点为 18℃ 左右，易冻凝，需进行防冻伴热。原则上应设置独立的热热水系统，温度一般 25℃ 以上即可，同时也可以间歇伴热。实际生产中不需要单独设置伴热系统，通常可由其他水系统辅助完成。

1. 1. 3. 4 聚合主要中控项目

(1) 连续聚合主要中控项目

连续法聚合主要中控项目见表 1. 7(a)。

表 1. 7(a) 连续法聚合中控项目

采样地点	介质名称	分析项目	分析频次	分析方法
丙烯腈计量槽	脱阻后丙烯腈	含水率	1 次/24h	卡尔·费休法
DMSO 贮槽	DMSO 原料	含水率	1 次/24h	卡尔·费休法
第一聚合釜	纺丝液	旋转黏度 增比黏度 转化率	3 次/24h	旋转黏度计法 乌氏法 薄膜法
第二聚合釜	纺丝液	旋转黏度 转化率	3 次/24h	旋转黏度计法 薄膜法
脱单出料	纺丝液	旋转黏度 转化率 残余单体	3 次/24h	旋转黏度计法 薄膜法 化学滴定法
脱泡出料	纺丝液	旋转黏度 增比黏度 转化率	3 次/24h	旋转黏度计法 乌氏法 薄膜法
丙烯腈蒸馏釜	丙烯腈残液	丙烯腈	根据需要	加成法

注：第一聚合釜控制指标为 12h 取样要求，其余取样仅供参考。
表中的旋转黏度均在 60℃ 条件下测定值。

(2) 间歇法主要中控项目

间歇法聚合主要中控项目见表 1. 7(b)。

表 1. 7(b) 间歇法聚合中控项目

采样地点	介质名称	分析项目	分析频次	分析方法
丙烯腈计量槽	脱阻后丙烯腈	含水率	1 次/24h	卡尔·费休法
DMSO 贮槽	DMSO 原料	含水率	1 次/24h	卡尔·费休法
第一聚合釜	纺丝液	旋转黏度 增比黏度 转化率	3 次/24h	旋转黏度计法 乌氏法 薄膜法
第二聚合釜	纺丝液	旋转黏度 转化率	3 次/24h	旋转黏度计法 薄膜法
脱单釜出料	纺丝液	旋转黏度 转化率 残余单体	3 次/24h	旋转黏度计法 薄膜法 化学滴定法

续表

采样地点	介质名称	分析项目	分析频次	分析方法
脱泡釜出料	纺丝液	旋转黏度 增比黏度 转化率	3 次/24h	旋转黏度计法 乌氏法 薄膜法
中和贮存出料	纺丝液	pH 值	3 次/24h	化学滴定法
丙烯腈蒸馏釜	丙烯腈残液	丙烯腈	根据需要	加成法

注：第一聚合釜控制指标为 12h 取样要求，其余取样仅供参考。

表中的旋转黏度均在 60℃ 条件下测定值。

1.1.3.5 主要工艺控制指标

(1) 连续聚合主要工艺控制指标

连续聚合主要控制指标见表 1.8(a)。

表 1.8(a) 连续聚合工艺控制指标

监控部位	工艺内容	单 位	指 标
DMSO 原料贮罐	温度	℃	20~30
DMSO 原料贮罐	液位	%	30~90
配制釜	温度	℃	20~28
聚合液贮槽	温度	℃	18±1
聚合液贮罐	液位	%	40~90
聚合进料泵	泵头压力	MPa	0.3±0.05
第一聚合釜	混合段温度	℃	18±1
第一聚合釜	聚合段温度	℃	58~63
第二聚合釜	上部温度	℃	63~68
第二聚合釜	中部温度	℃	65~70
第二聚合釜	下部温度	℃	65~70
第二聚合釜	液位	%	80±2
脱单釜	温度	℃	60~65
脱单釜	液位	%	50±2
脱单釜	真空度	MPa	≥-0.093
脱泡釜	温度	℃	60~65
脱泡釜	液位	%	40±2
脱泡釜	真空度	MPa	≥-0.096
纺丝液过滤器	进出口压差	MPa	≤0.3
纺丝液输送泵	泵头压力	MPa	1.2±0.05
热水循环槽	液位	%	30~80

(2) 间歇聚合主要工艺控制指标

间歇聚合主要控制指标见表 1.8(b)。

表 1.8(b) 间歇聚合工艺控制指标

监控部位	工艺内容	单 位	指 标
DMSO 原料贮罐	温度	℃	20~30
DMSO 原料贮罐	液位	%	20~90
丙烯腈计量罐	温度	℃	10±2
丙烯酸甲酯贮罐	温度	℃	≤18
配制釜	温度	℃	20~28
聚合进料泵	泵头压力	MPa	0.3±0.05
第一聚合釜	温度(聚合期间)	℃	60~65
第一聚合釜	温度(空釜期间)	℃	30±2
第二聚合釜	温度	℃	55~60
第二聚合釜	液位	%	5~80
脱单釜	温度	℃	55~60
脱单釜	液位	%	20±2
脱单釜	真空度	MPa	≥-0.093
脱泡釜	温度	℃	55~60
脱泡釜	液位	%	20±2
脱泡釜	真空度	MPa	≥-0.096
纺丝液过滤器	进出口压差	MPa	≤0.3
纺丝液输送泵	泵头压力	MPa	1.6±0.05
热水循环槽	液位	%	40~70

1.1.3.6 影响聚合反应的因素

(1) 影响连续聚合反应的因素

① 温度对聚合反应的影响 由图 1.8(a) 和图 1.8(d) 可见,主聚合温度提高使聚合前期转化率提高,同时增长速度加快;补充聚合温度虽然也能使最终转化率提高,但需控制在 95%以内。

由图 1.8(b) 和图 1.8(e) 可见,主聚合温度提高使聚合前期聚合液的旋转黏度明显增加,但补充聚合温度则使最终聚合液的旋转黏度略有降低。

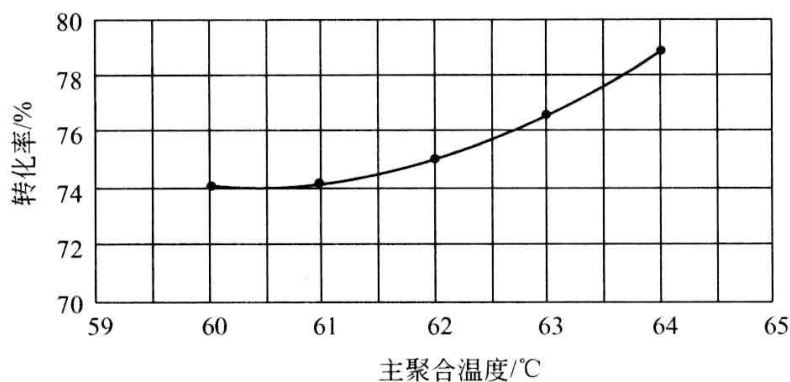


图 1.8(a) 主温度对聚合前期转化率的影响

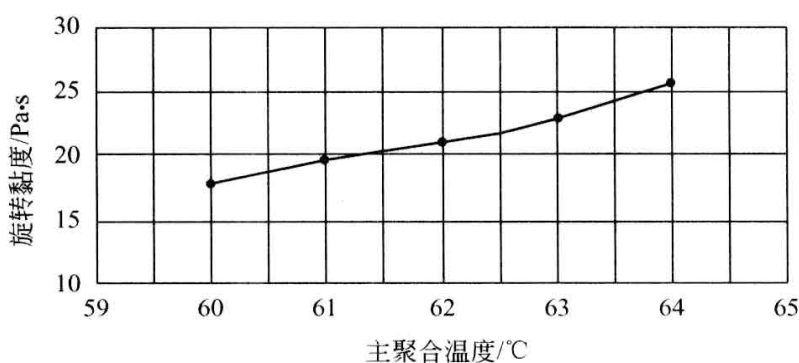


图 1.8(b) 主聚合温度对聚合前期旋转黏度的影响

注：旋转黏度为 60°C 下的测量数据

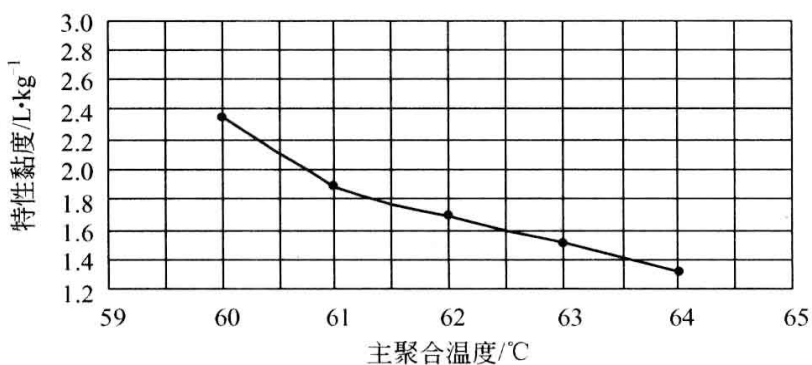


图 1.8(c) 主聚合温度对最终聚合产物特性黏度的影响

由图 1.8(c) 和图 1.8(f) 可见，主聚合温度和补充聚合温度提高都能使最终聚合物的特性黏度降低，但前者对聚合物的特性黏度影响较大，后者影响较小。

综合以上，主聚合温度提高尽管能够缩短聚合反应时间，但对中控指标的影响较大，其设定、调整必须谨慎，以免造成聚合液的旋转黏度过高和聚合物的特性黏度过低；而补充聚合温度影响相对较小，可以通过调整该指标适当调节聚合液的旋转黏度和聚合物的特性黏度。

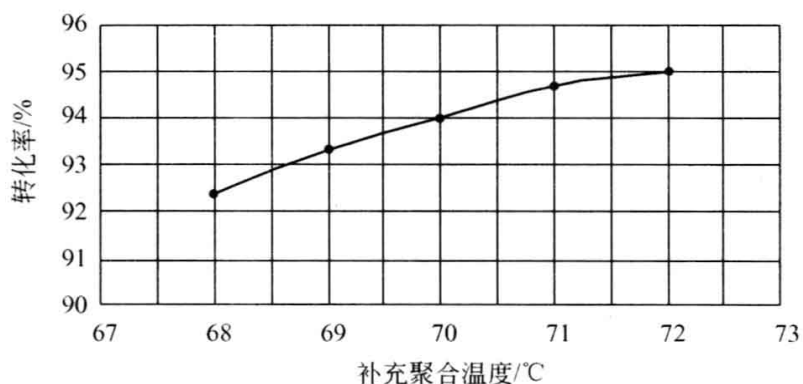


图 1.8(d) 补充温度对最终聚合产物转化率的影响

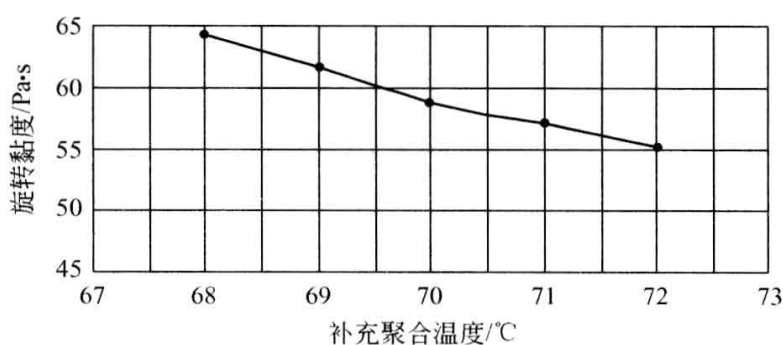


图 1.8(e) 补充聚合温度对最终聚合产物旋转黏度的影响

注：旋转黏度为 60°C 下的测量数据

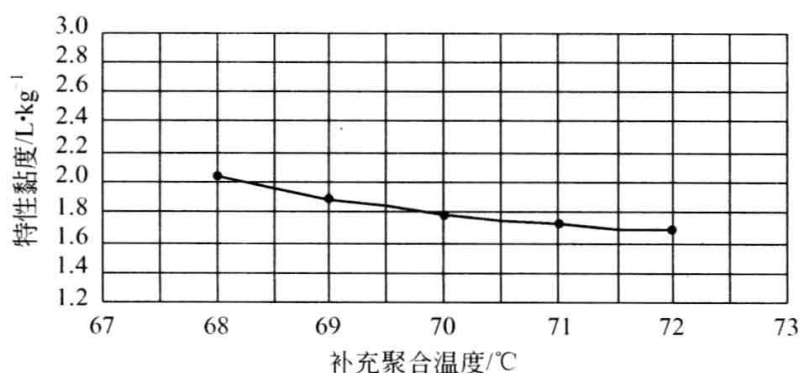


图 1.8(f) 补充聚合温度对最终聚合产物特性黏度的影响

② 投料浓度对聚合的影响 由图 1.9(a)~图 1.9(c)可见，投料浓度增加使转化率升高，但转化率达到 95%后基本不变；投料浓度对聚合液的旋转黏度影响较大，聚合物的特性黏度最初升高较明显，但达到一定值之后基本保持不变。因此，在聚合物分子量指标满足技术要求的前提下，可通过提高投料浓度来增加聚合液的旋转黏度和单体的转化率。

(2) 影响间歇聚合反应的因素

① 时间对聚合反应的影响 时间对聚合反应的影响如图 1.10(a)、图 1.10

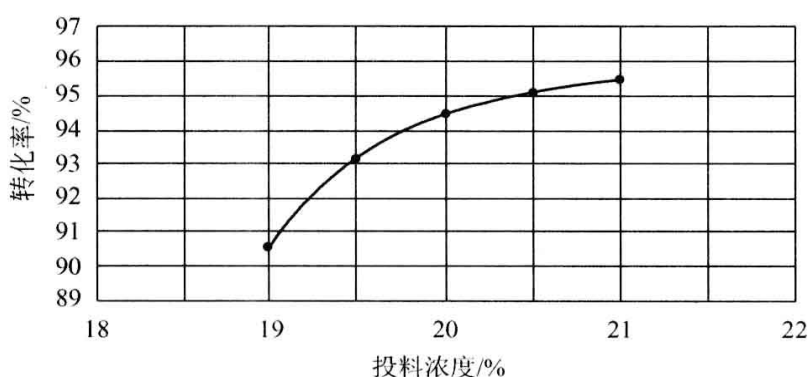


图 1.9(a) 投料浓度对转化率的影响

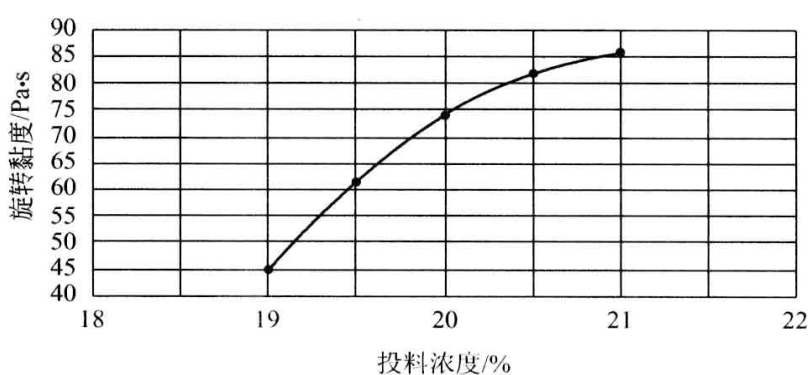


图 1.9(b) 投料浓度对旋转黏度的影响

注：旋转黏度为 60℃ 下的测量数据

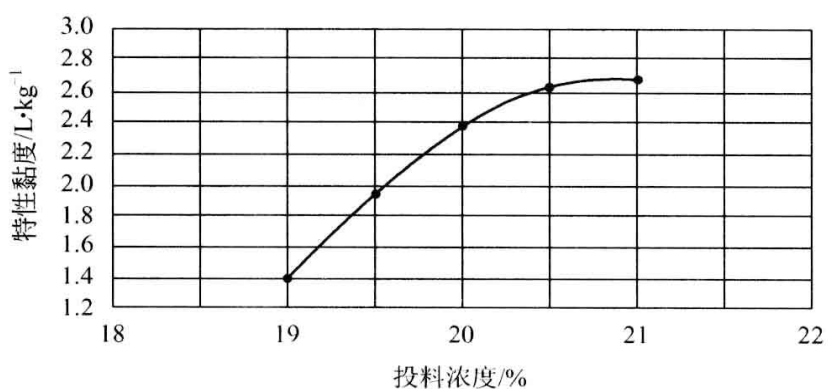


图 1.9(c) 投料浓度对特性黏度的影响

(b)。由图 1.10(a) 可见，单体转化率随反应时间的增加而提高，但转化率达到 90% 后，反应时间对转化率的影响不大。聚合反应 6h 前聚合反应较快，转化率超过 75%；其后反应速度明显减慢，聚合反应 12h 时达到 90% 左右，即工艺确定的中控指标；此后反应速度更加缓慢，聚合反应 16h 时达到 93% 左右，这时反应时间对转化率的影响不大。

由图 1.10(b) 可见，聚合液旋转黏度随反应时间的增加而增大，前 2h 变

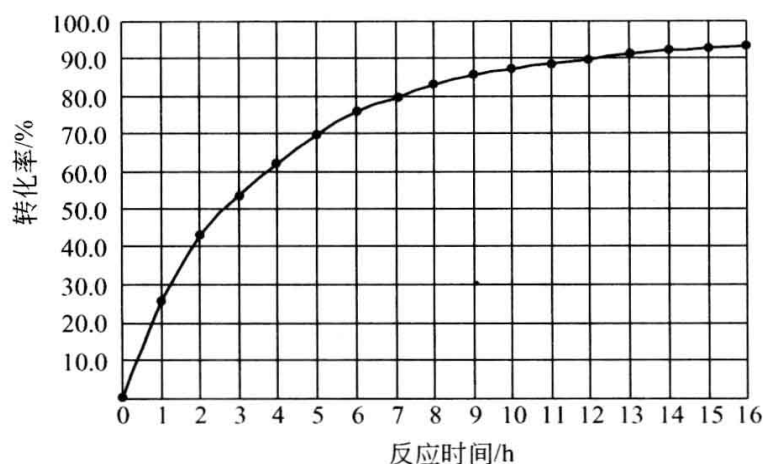


图 1.10(a) 聚合釜出口转化率随反应时间的变化

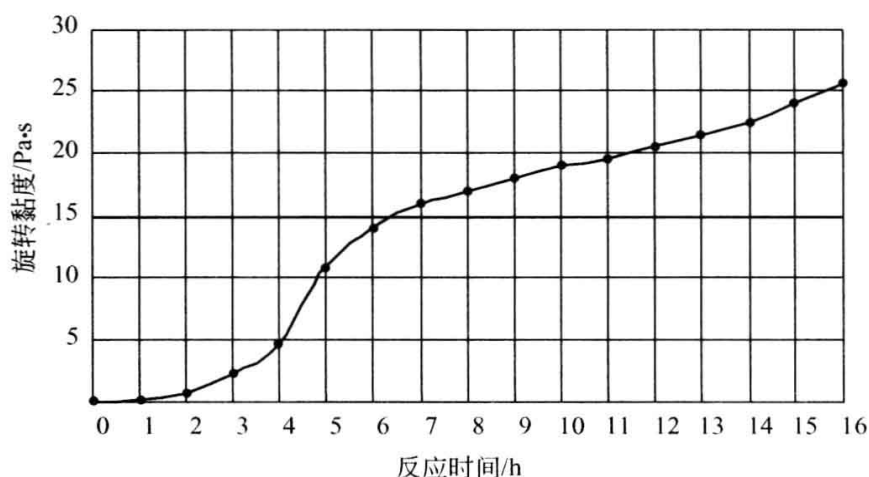


图 1.10(b) 聚合釜出口旋转黏度随反应时间的变化

注：旋转黏度为 60℃ 下的测量数据

化较平缓；在 2~7h 黏度增长较快，由 0.77Pa·s 增加到 17Pa·s，提高了 20 倍以上，完成了由低黏度物质到中高黏度物质的转变；此后黏度增长速度缓慢。

综上所述，聚合反应时间应控制在 12~14h 之间。

② 温度对聚合反应的影响 由图 1.11(a) 可见，温度对聚合反应影响较大，特别是聚合反应初期影响更为明显。提高温度可适当缩短聚合时间，但丙烯腈聚合转化率要求控制在 90% 以上，故聚合温度通常控制在 60~65℃ 之间。

由图 1.11(b) 可见，在聚合反应 4h 之前，温度对聚合液的旋转黏度影响不明显，但聚合反应 4h 之后，温度对聚合液旋转黏度的影响较大。

由图 1.11(c) 可见，聚合温度对 PAN 聚合物的分子量有一定的影响。温度升高，PAN 分子量下降，因此聚合温度需要控制在一定的范围之内。

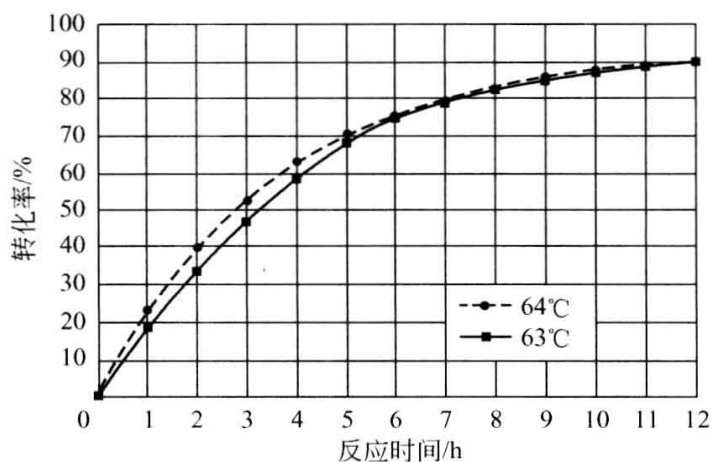


图 1.11(a) 温度对聚合转化率的影响

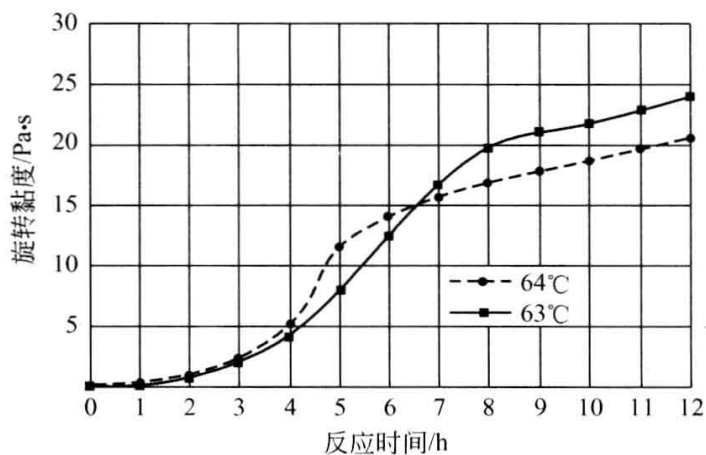


图 1.11(b) 聚合温度对旋转黏度的影响

注：旋转黏度为 60°C 下的测量数据

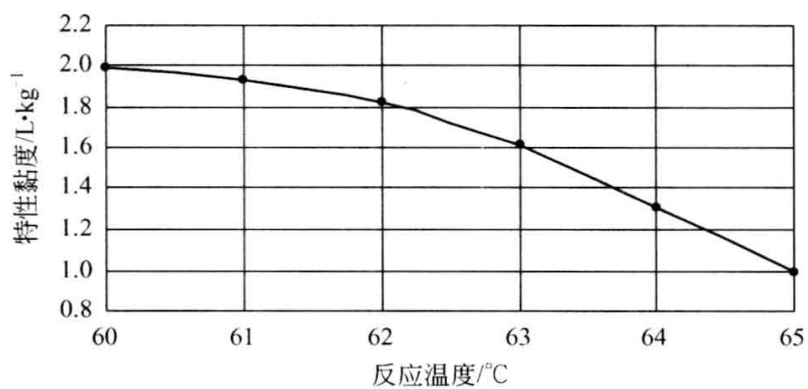


图 1.11(c) 聚合温度对特性黏度的影响

③ 引发剂浓度对聚合的影响 由图 1.12(a)~图 1.12(c)可见，引发剂浓度对聚合反应转化率和聚合物的分子量均有影响，特别是对聚合物的分子量影响较大。为了保证 PAN 分子量，引发剂浓度应控制在合理范围之内。

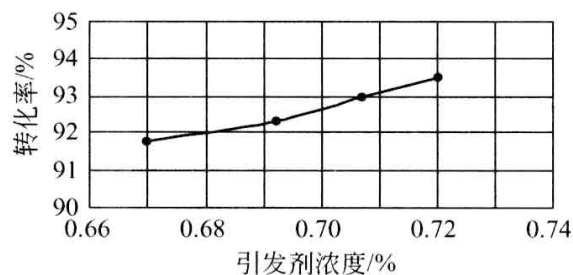


图 1.12(a) 引发剂浓度对聚合转化率的影响

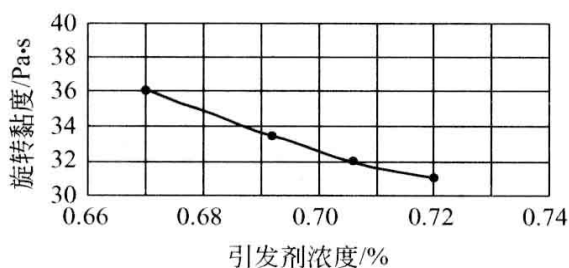


图 1.12(b) 引发剂浓度对旋转黏度的影响

注：旋转黏度为 60℃ 下的测量数据

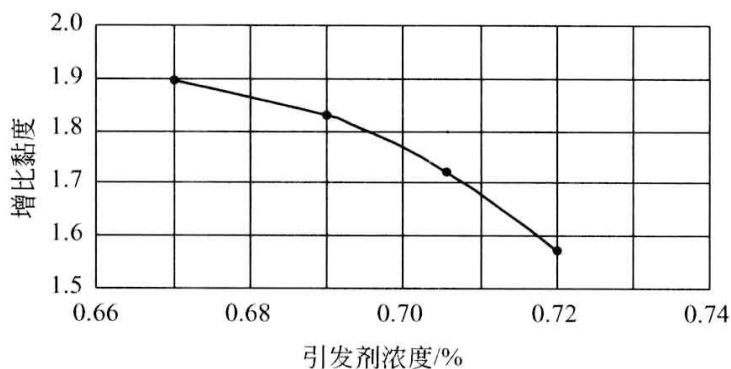


图 1.12(c) 引发剂浓度对特性黏度的影响 (增比黏度 1.1~1.7)

④ 投料浓度对聚合的影响 由图 1.13(a)~图 1.13(c)可见，投料浓度增加，聚合转化率、聚合液旋转黏度及聚合物特性黏度均增高，且聚合液旋转黏度提高很快，初期特性黏度升高明显，后期缓慢。因此在分子量指标满足要求的前提下，可以通过提高投料浓度来增加旋转黏度。

⑤ 噻唑含量对聚合反应的影响 PAN 原丝生产中对原料 AN 的纯度要求较高，应严格控制 AN 中的噻唑含量。AN 中噻唑含量对聚合反应的影响见表 1.9。由表 1.9 可见，AN 中噻唑含量对聚合影响较大，在聚合过程中容易产生低聚物，使 PAN 的分子量分布变宽。噻唑含量应控制在 $50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以内。

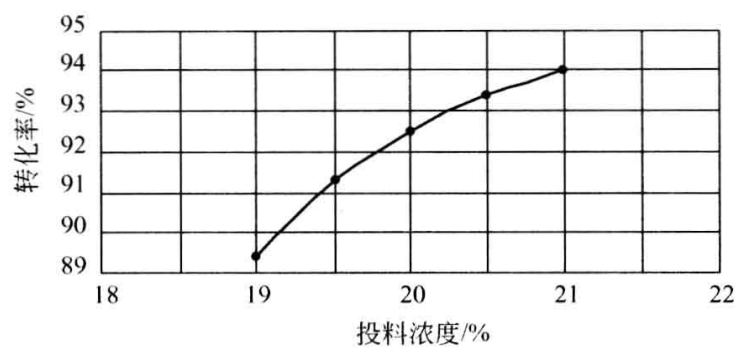


图 1.13(a) 投料浓度对转化率的影响

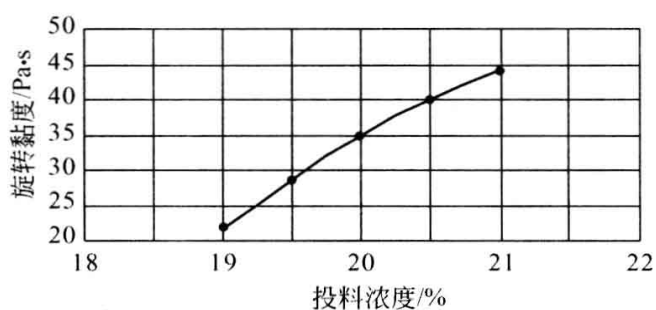


图 1.13(b) 投料浓度对旋转黏度的影响

注：旋转黏度为 60℃ 下的测量数据

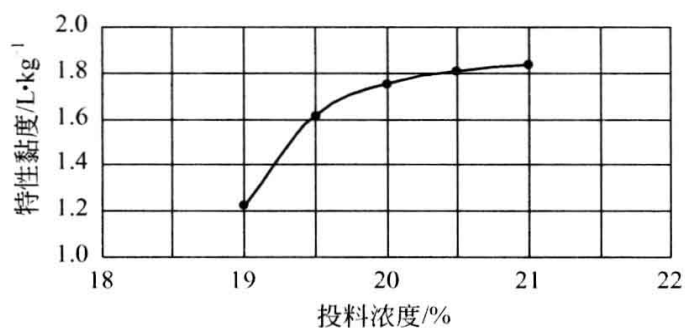


图 1.13(c) 投料浓度对特性黏度的影响

表 1.9 丙烯腈中噻唑含量对聚合反应的影响

丙烯腈中噻唑含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	聚合物分子量分布 $M_w \cdot M_n^{-1}$
12	2.1
28	2.2
45	2.6
120	3.1
1315	3.7

1.1.3.7 工艺特点

DMSO 法丙烯腈聚合工艺主要有以下优点。

① 操作条件缓和易控，PAN 纺丝液稳定性好，便于贮存与输送。

② DMSO 溶解性好，不易水解且副反应少，适于各种引发体系。AIBN 引发过程简单高效，速度可控。聚合反应温度在 60~70℃ 之间，生产安全可控。

③ DMSO 稀溶液可重复回收利用，且回收技术成熟可靠。

④ DMSO 毒性低、不易挥发，操作人员劳保措施简单，安全环保投入低。

尽管 DMSO 法丙烯腈聚合具有以上优点，但 DMSO 的冰点高（18.1~18.5℃），在气温较低条件下，容易造成管线冻堵。需要对所有管线、设备尤其是盲端充分保温伴热，同时保持现场空间温度达 20℃ 以上。对于室外间歇送料管线，必须用氮气吹扫干净以免冻堵。由于 DMSO 吸水性强，而聚合反应要求在尽可能无水条件下进行，生产设备（尤其是 DMSO 贮罐）放空应采取氮封形式。这些措施无疑使生产成本有所提高，但对碳纤维的总成本影响不大。

1.1.4 发展趋势

目前，国内外生产碳纤维普遍采用 DMSO 法丙烯腈间歇溶液聚合，虽然，现有聚合技术条件下间歇聚合获得的纺丝液质量较好，但由于间歇聚合的主反应为非稳态过程，放热集中，黏度变化大，难以提供一种合理的搅拌形式兼顾最初的低黏度快放热和后期的高黏度慢放热。同时，间歇聚合采用分批次进、出料，不同批次物料使聚合液存在黏度和分子量差异，影响聚合液的均一性和稳定性。

连续聚合的主反应釜内宏观上为稳态过程，放热量和黏度基本恒定（开停车过程除外），搅拌工况稳定。由于进、出料为连续过程，不存在批次间差异，聚合过程工艺波动对最终纺丝液质量的影响程度相对较小，理论上聚合液的质量均一性较好。此外，相同体积的连续聚合反应釜生产能力比间歇聚合反应釜高 2 倍以上。如果克服现有连续聚合工艺的缺点，避免产生凝胶或微凝胶，连续聚合方式应当优于间歇聚合。

从原理上讲，管式反应器属于平推流反应器，釜式反应器属于全混流反应器。管式反应器是一种呈管状、长径比大的连续反应器，可以多管并联，管式反应器中的物料流动可视为平推流。管式反应器返混小，因而单位体积生产能力高，且适合碳纤维用丙烯腈的高聚合转化率，能较好地实现分段温度控制。管式反应器属于更加先进的连续聚合设备，但在实际生产中还应用较少，主要原因是其换热较困难。如果未来能够通过改进优化或与釜式反应釜组合，管式

反应器有望在工业生产中得以应用。

由于溶液聚合投料浓度较低（20％左右），需要的溶剂量较大，且纺丝生产效率较低，溶剂回收过程中能耗大，使生产成本较高。由于本体聚合不使用溶剂，可提高生产效率，降低生产成本。本体聚合工艺过程、设备简单，但目前尚未将其应用在碳纤维用 PAN 原丝生产领域，主要问题是反应体系黏度大，聚合反应热不易导出，影响 PAN 分子量分布。国内已有相关研究报道，可能成为未来 PAN 聚合的发展方向。

1.2 PAN 原丝的制备

目前，国内外生产碳纤维用聚丙烯腈（PAN）原丝主要采用湿法纺丝工艺。国内外生产碳纤维用 PAN 原丝厂家生产工艺的具体情况如表 1.10 和表 1.11 所示。从表 1.10 和表 1.11 可以看出，目前国内外生产高性能碳纤维用 PAN 原丝的大多数厂家均使用有机溶剂，如日本东丽公司生产的原丝使用的溶剂为 DMSO，日本三菱公司和我国台湾台塑公司原丝采用的溶剂为二甲基甲酰胺（DMF，下同）；也有少数厂家使用无机溶剂生产 PAN 原丝，如日本东邦公司生产的原丝采用的溶剂为氯化锌（ZnCl₂）水溶液，吉林石化公司硝酸法原丝使用的溶剂为 HNO₃。

表 1.10 国外碳纤维原丝主要生产工艺路线

生产厂商	溶剂	纺丝技术	工艺路线	共聚单体
日本东丽	DMSO	湿纺、干喷湿纺	一步法	MA/IA
日本东邦	ZnCl ₂ 水溶液	湿纺	一步法	MA+IA
日本三菱	DMF	湿纺	一步法	MAA+丙烯酰胺 MA+MAA
美国 Hexcel(原 Hercules)	NaSCN 水溶液	湿纺	一步法	—
英国 Bluestar(原 Courtulds)	NaSCN 水溶液	湿纺	一步法	MA+IA

注：MAA 为甲基丙烯酸，下同。

表 1.11 国内主要 PAN 原丝生产企业的工艺技术情况

企业名称	聚合路线	纺丝工艺	产品质量
中国石油吉林石化公司	HNO ₃ ,连续聚合(停产) DMSO,(连续、间歇)溶液聚合	湿法	T300
吉林奇峰化纤股份有限公司	DMAC,水相聚合	湿法	T300

续表

企业名称	聚合路线	纺丝工艺	产品质量
中复神鹰碳纤维有限责任公司	DMSO,乳液聚合	湿法	T300
威海拓展纤维有限公司	DMSO,溶液聚合	湿法	T300
兰州化学集团	NaSCN 法	—	—
中科院山西煤化所	DMSO,溶液聚合	湿法	T300
西安康本材料有限公司	DMSO,溶液聚合	湿法	接近 T300
台湾台塑	DMF,连续溶液聚合	湿纺	T300~T800
蓝星集团	NaSCN	湿法	大丝束 T300
河北硅谷化工有限公司	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,DMSO 溶液聚合	干湿法	T300

注：DMAC 为二甲基乙酰胺，下同。

湿法纺丝就是纺丝液从喷丝孔挤出之后直接进入凝固浴，如图 1.14 所示。随着牵引速度的增加，纺丝牵伸的倍率提高，在喷丝孔处易产生断丝，所以为了保证原丝的质量，湿法纺丝的纺丝速度难以提高，一般只能达到 $50 \sim 100\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过控制适宜的凝固速度和拉伸方法等可以得到高强度的碳纤维用 PAN 原丝。

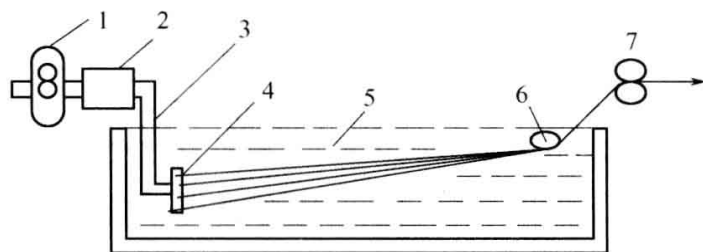


图 1.14 湿法纺丝凝固浴示意图

1—计量泵；2—烛形过滤器；3—鹅颈管；4—喷丝头；5—凝固浴；6—导向辊；7—导辊

1.2.1 湿法纺丝凝固成型过程中的双扩散

以 DMSO 为凝固剂来说明湿法纺丝凝固成型双扩散过程，其凝固成型过程是一个相分离成纤过程，如图 1.15 所示。在湿法纺丝过程中，纺丝液经过喷丝孔以细流的形态进入凝固浴。细流原本是均匀的 PAN 溶液，但它与凝固浴液之间存在两种浓度差，细流中的 DMSO 浓度大于凝固浴 DMSO 中的浓度；细流中的水的浓度远小于凝固浴中水的浓度。在这两种浓差的作用下进行双扩散。纺丝液细流与凝固浴之间的传质、传热、相平衡移动导致 PAN 沉析成凝胶结构的丝条。

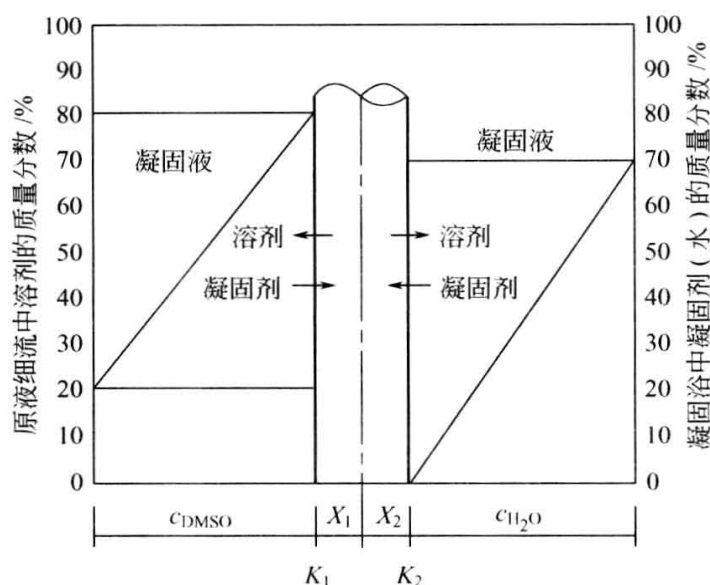


图 1.15 纺丝液细流与凝固浴溶液浓度差示意图

在湿法纺丝过程中，PAN 原丝的凝固成型条件主要有：凝固浴温度、凝固浴浓度、纺丝液固含量。凝固浴温度越高，扩散系数越大，扩散就越快；凝固浴浓度越高，扩散系数越小；纺丝液的固含量越高，扩散系数越小。但是，为了生产优质的 PAN 原丝，需要控制扩散速度。为了控制扩散速度，一般在较低的温度下凝固成纤，以制取径向结构均匀的凝固丝条。但凝固浴的温度也不能过低，否则会增大能耗并增加生产成本。

吉林石化公司曾于 2000 年在 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ PAN 原丝中试装置上进行了 DMSO 法 PAN 原丝凝固成型条件的详细研究，最终获得了能够制备出圆形截面、结构致密的 PAN 原丝产品的最佳凝固成型条件。对于 DMSO 法 PAN 一步湿法纺丝生产装置来说，纺丝凝固浴的工艺参数见表 1.12 所示。

表 1.12 DMSO 法 PAN 原丝湿法纺丝凝固成型工艺参数

凝固成型条件	温度/ $^{\circ}\text{C}$	DMSO 浓度/%	固含量/%	负牵伸率/%
工艺参数	45~55	50~75	18~22	18~50

纺丝的成型条件对 PAN 原丝截面的影响如图 1.16 所示。从图 1.16(a) 可以看出，在纺丝液固含量为 19%、PAN 原丝在凝固浴中负牵伸为 35%、凝固浴温度为 47°C 、凝固浴浓度为 60% 时，PAN 原丝纤维截面为腰子形；从图 1.16(b) 可以看出，在固含量、负牵伸和温度不变的情况下，随着凝固浴浓度由 60% 提高到 69%，纤维截面由腰子形变成圆形，但存在孔洞结构；从图 1.16(c) 可以看出，在固含量、负牵伸和温度不变的情况下，凝固浴浓度由 69% 提高到 72%，纤维截面虽然为圆形，但存在部分“失透”现象；从图

1.16(d) 可以看出, 在固含量、负牵伸和凝固浴浓度不变的情况下, 随着凝固浴温度由 47℃ 提高到 52℃, 纤维截面为圆形, 且结构致密, 与日本旭化成公司和日本东丽公司原丝产品的截面相一致, 如图 1.16(e)、图 1.16(f) 所示。

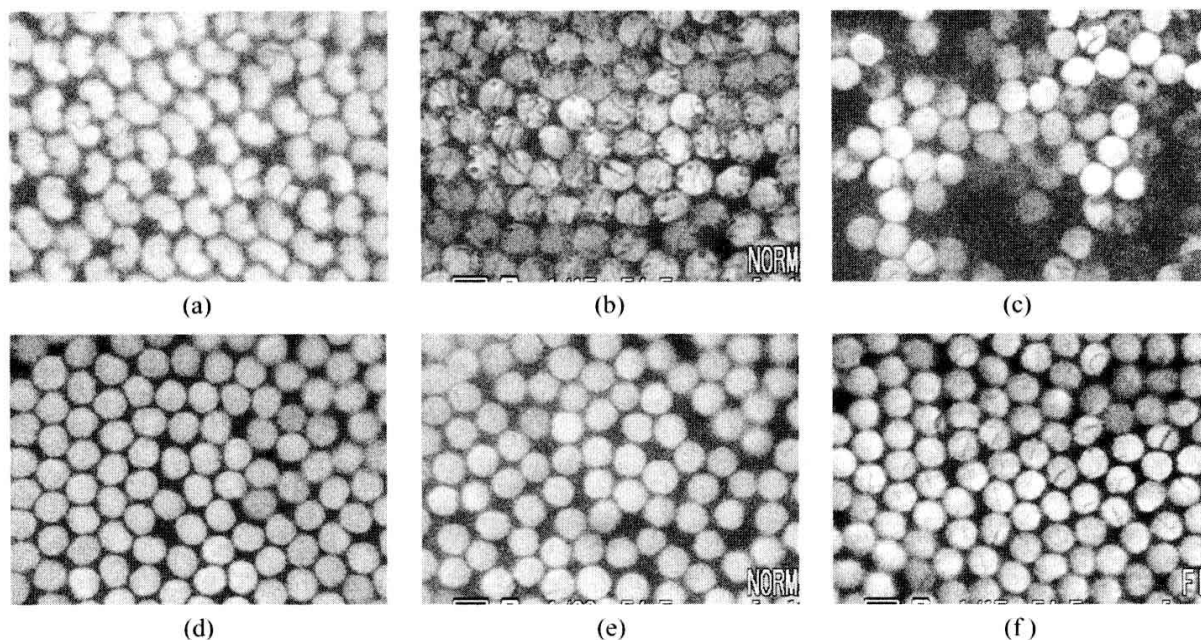


图 1.16 PAN 原丝的光学显微镜照片

- (a) 腰子形截面 (凝固浴温度 47℃, 浓度 60%, 固含量 19%, 负牵伸 35%);
 (b) 圆形截面, 但存在孔洞结构 (凝固浴温度 47℃, 浓度 69%, 固含量 19%, 负牵伸 35%);
 (c) 圆形截面, 但部分纤维“失透” (凝固浴温度 47℃, 浓度 72%, 固含量 19%, 负牵伸 35%);
 (d) 圆形结构, 结构致密 (凝固浴温度 52℃, 浓度 72%, 固含量 19%, 负牵伸 35%);
 (e) 日本旭化成公司原丝; (f) 日本东丽公司原丝产品

目前, 湿法纺丝生产 PAN 原丝的工艺流程大体可分成两大类: 一类是先水洗后牵伸的工艺; 另一类是先牵伸后水洗的工艺。这两种流程各有利弊, 下面分别以硝酸 (HNO_3) 和 DMSO 为溶剂的一步湿法纺丝工艺进行说明。

1.2.2 硝酸一步法纺丝

本工艺采用一步湿法纺丝技术, 其工艺流程见图 1.17, 流程采用的是先水洗后牵伸的工艺流程, 该流程具有以下特点。

聚合共聚单体投料浓度低 (14.0%~17.0%), 纺丝液黏度低 [25℃ 下 200~300P (1P=0.1Pa·s, 下同)], 聚合物的增比黏度低 (0.85~0.95), 低温凝固成型 (-3~0℃), 可纺性好, 室温水洗, 预热温度 80~85℃, 热水牵伸温度 98~100℃, 干燥温度 110~120℃, 纺速 40~60m·min⁻¹。

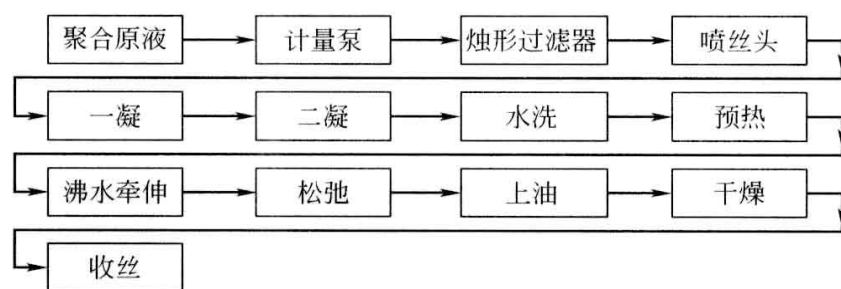


图 1.17 硝酸一步湿法纺丝工艺流程简图

1965 年，吉林化学工业公司（现吉林石化公司）硝酸法碳纤维用 PAN 原丝的研制正式纳入研制计划并开始开发硝酸一步法 PAN 原丝小试技术，于 20 世纪 70 年代初建成了 $3\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 硝酸法原丝试验装置，于 70 年代末建成了 $9\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 硝酸法原丝试验装置。在“七五”时期，吉林石化公司承担了国家多项研究课题，1986 年底，此套原丝试验装置从吉林石化公司研究院迁入吉林石化公司合成树脂厂（前身吉化试剂厂），产品规格为 1K，3K 原丝。1990 年吉林石化公司采用具有自主知识产权的 PAN 原丝生产技术建设了 $72\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ （6K、12K）硝酸一步法原丝生产线。该装置生产出的 PAN 原丝截面为圆形，纤维比较致密。但由于当时受纺丝装备限制，纺丝线缺乏蒸汽牵伸工序，牵伸只采用热水、沸水两段牵伸，致使 PAN 原丝取向度只能达到 85% 左右，该 PAN 原丝在 1988 年引进建成的百吨级碳纤维生产装置上碳化后制得的。碳纤维强度在 $3.0 \sim 3.5\text{GPa}$ 之间，接近当时日本东丽公司 T300 产品水平。吉林石化公司开发出的硝酸一步法 PAN 原丝生产技术水平在当时处于国内领先地位，其中“百吨级硝酸一步法 PAN 原丝技术开发—— $9\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 纺丝线上多孔数原丝开发”获 1990 年度化工部科技进步一等奖，“3K、6K、12K 高强碳纤维用特殊组分 PAN 原丝”（1995-J-09-3-001）获 1995 年度国家科技进步三等奖，硝酸法原丝生产技术为我国的航天事业做出了重要贡献。

但是，由于硝酸遇热易分解而发生爆炸，对设备腐蚀严重，稀硝酸水溶液难以回收，硝酸法原丝的金属离子含量高（大于 $100\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ），且工艺放大困难，碳化后的碳纤维产品强度不高，特别是产品的稳定性和均一性差，已经难以满足国防工业现代化对碳纤维产品质量的要求，必须开发新的纺丝工艺，以满足生产高性能碳纤维的需要。

HNO_3 法 PAN 原丝纺丝工艺包括如下工序。

（1）凝固与水洗

硝酸一步湿法纺丝凝固成型是在低温下进行，制得的纤维截面为圆形，如图 1.18 所示。

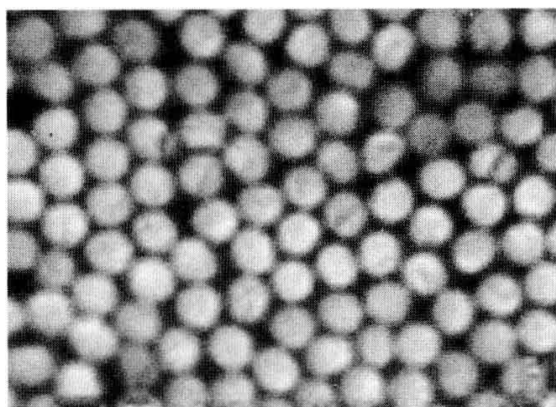


图 1.18 吉林石化公司硝酸法 PAN 原丝截面

影响湿法纺丝原丝凝固成型的因素很多，其中主要的因素有凝固浴组分和凝固成型温度。本工艺的凝固液采用一定浓度硝酸和水组成，其凝固条件对原丝和碳纤维强度的影响见表 1.13(a) 和表 1.13(b) 所示。

表 1.13(a) 凝固浴浓度对原丝和碳纤维强度的影响

凝固浴 HNO_3 浓度/%	凝固浴温度/ $^{\circ}\text{C}$	纤度/dtex	原丝强度/ $\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	碳纤维强度/GPa
30	-5	1.21	4.60	3.10
32	-5	1.21	4.62	3.13
34	-5	1.21	4.60	3.17

表 1.13(b) 凝固浴温度对原丝和碳纤维强度的影响

凝固浴 HNO_3 浓度/%	凝固浴温度/ $^{\circ}\text{C}$	纤度/dtex	原丝强度/ $\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	碳纤维强度/GPa
36	0	1.20	4.61	3.34
36	-3	1.20	4.60	3.41
36	-5	1.20	4.58	3.52
36	-7	1.20	4.59	3.43
36	-10	1.20	4.59	3.40

由表 1.13(a) 可以看出，凝固浴浓度的变化对原丝和碳纤维强度的影响很小；由表 1.13(b) 可以看出，凝固浴温度的改变，原丝强度的变化不明显，但是碳纤维的强度有明显变化；随着凝固浴温度的降低，碳纤维强度逐渐上升。这是由于凝固浴温度的降低使扩散系数变小，初生纤维成型速度减慢，原丝的致密性进一步增强，最终提高了碳纤维程度。但是当凝固浴温度降低到一定程度后，对碳纤维强度的影响不明显。

纺丝液黏度是影响初生纤维成型效果的另一主要因素。温度的变化可直接影响纺丝液黏度的大小。纺丝液温度变化对纺丝液黏度的影响见图 1.19 所示。

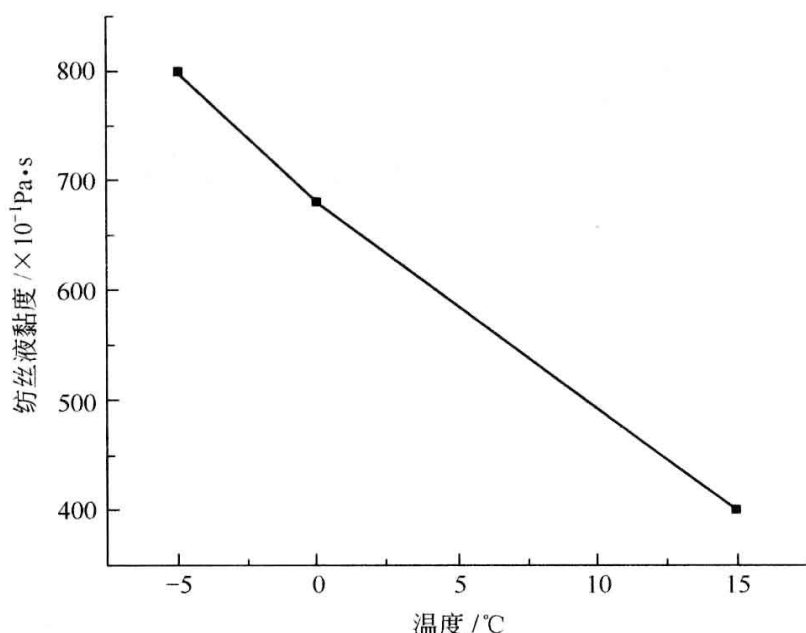


图 1.19 温度对纺丝液黏度的影响

从图 1.19 可以看出，随着温度的降低，纺丝液的黏度增加，而且增加幅度比较明显。在 PAN 原丝生产过程中，由于硝酸法原丝采用低温凝固成型工艺，凝固浴中喷丝头内表面纺丝液温度与凝固浴温度基本相同，喷丝头内表面的纺丝液黏度会明显增大。纺丝液在喷丝孔中温度越低时受到的切变应力越大，进而在凝固浴中也受到较大的张力，这有助于 PAN 大分子的取向，凝固后的丝条经水洗而不拉伸已具有一定的取向度，同时使丝条内部的孔洞减少或变小。因此，即使凝固浴浓度和温度均较低条件下，可纺丝性仍较好。当纺丝液黏度达到一定值（25℃时为 30Pa·s），凝固浴浓度需进一步提高。实验表明，HNO₃ 法湿法纺丝允许的凝固成型最高浓度为 35%~36%。纺丝液黏度较大时，凝固浴温度过高或过低都会使纺丝牵伸困难，这是因为凝固成型过快或纺丝液黏度变化较大（-5℃时大于 80Pa·s）引起的。所以凝固浴的温度一般控制在 -5~0℃ 之间。

由于硝酸法原丝的纺丝液是含羧基的三元共聚体，其在硝酸中的溶解性能较好，在同样条件下与均聚体相比凝固成型速度较慢，因此要求有一个最短的凝固成型停留时间。实验结果表明：对于硝酸法原丝来说，均聚的纺丝液凝固成型停留时间仅为 10s，而共聚纺丝液最短的凝固成型停留时间为 13s。虽然降低凝固浴浓度可以缩短凝固成型停留时间，但丝条可承受的牵伸倍数较低。所以在硝酸法 PAN 原丝纺丝过程中，凝固成型停留时间应至少控制在 13s 以上。

对硝酸法原丝来说，第二凝固浴起补充凝固成型作用，使纤维的凝固成型

更加充分，同时第二凝固浴的溢流水用于稀释凝固浴，以维持凝固浴浓度的恒定，减少废硝酸的排放量。

硝酸法 PAN 原丝水洗采用浸洗加喷淋的水洗方式进行，如图 1.20 所示。由于硝酸易于清洗，因此采用常温即可满足水洗效果，能耗低，这是硝酸法原丝成本较低的原因之一。

实验表明：1K 原丝的水洗停留时间最低为 4min，而 3K 原丝则需 6min。

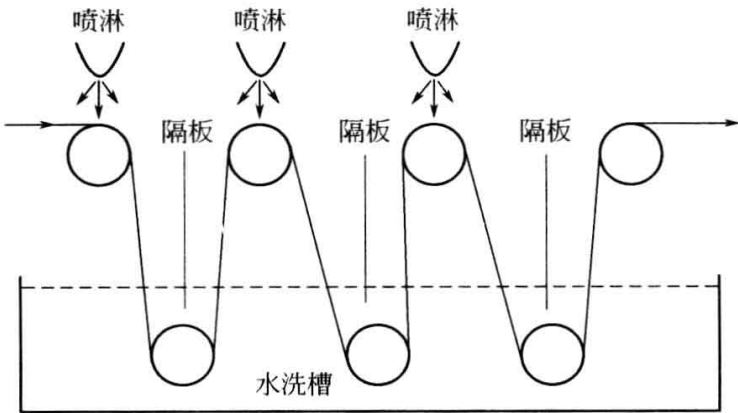


图 1.20 吉林石化公司硝酸法原丝用水洗机示意图

(2) 牵伸

硝酸一步法纺丝的牵伸过程是在热水和沸水中分两步进行。热水牵伸过程中可进一步去除纤维中的微量硝酸，此工序设备结构简单、操作方便。

经过水洗后的丝束通常在 75~85℃ 热水浴中进行预牵伸，停留时间 $\geq 4\text{s}$ ，牵伸倍数控制在 1.5~2.0 倍之间。经过预牵伸后的纤维其取向度达到 55% 左右，原丝强度为 $2.5\sim 3.0\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$ 。

经过预热牵伸的丝束在 98~100℃ 热水浴中进行沸水牵伸，停留时间约为 5s。经过沸水牵伸后的纤维的取向度和强度大幅度提高。沸水牵伸对原丝和碳纤维强度的影响见表 1.14。由表 1.14 可见，牵伸倍数越高，原丝的强度也越大，但碳纤维的强度上升趋势较小；由表 1.14 还可以看出，总牵伸倍数为 8~9 倍时碳纤维强度最高，此时的 PAN 纤维的取向度为 85% 左右。

表 1.14 沸水牵伸对原丝和碳纤维强度的影响

总拉伸倍数	纤度/dtex	原丝强度/ $\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$	碳纤维强度/GPa
7	1.22	4.61	2.93
8	1.22	4.60	2.98
9	1.22	4.78	3.02
10	1.22	4.94	2.96

硝酸法原丝在进行沸水牵伸时要求聚合物增比黏度大于 0.85，否则牵伸困难，效果不佳。不同增比黏度的原丝总牵伸倍数与碳纤维强度的关系如图 1.21 所示。由图 1.21 可以看出，在增比黏度相同的情况下，随着牵伸倍数的提高，碳纤维强度也随着提高；同时也可以看出，在牵伸倍数相同的情况下，随着增比黏度的提高，碳纤维的强度也随着提高，但是增比黏度提高到一定程度后，碳纤维强度反而下降。这是由于纺丝液增比黏度过高，会影响 PAN 原丝的可纺性，产生较多的断丝，最终导致碳纤维强度下降。

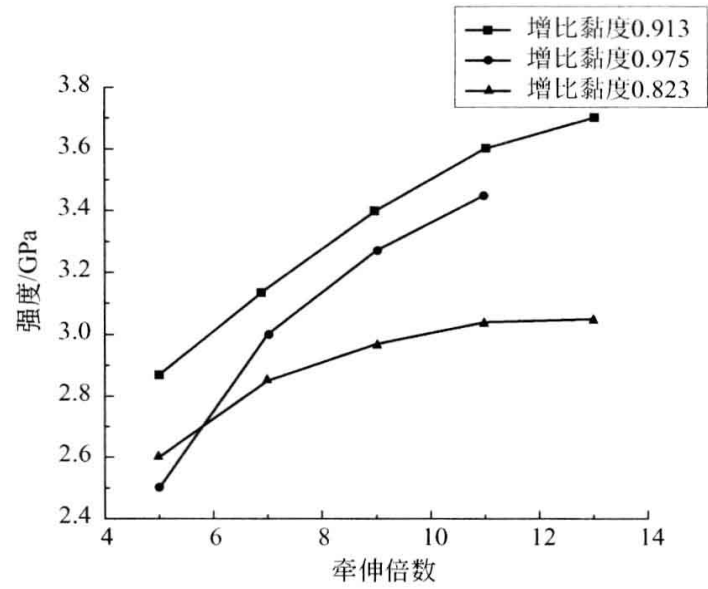


图 1.21 总牵伸倍数及 PAN 分子量对碳纤维强度的影响

(3) 松弛

经热水牵伸后的 PAN 原丝内应力较大，PAN 原丝在牵伸后有自动收缩的趋势。为了使原丝的定长保持不变，避免因其收缩造成缠辊。因此在原丝生产过程中，需要对原丝进行松弛处理。通常在原丝干燥之前采用沸水加热进行松弛处理，也可以在干燥过程中通过匹配辊间速度进行松弛处理。经过松弛处理的纤维可适当减少内应力又不影响原丝的取向度，松弛率与原丝取向度关系见表 1.15(a)。由表 1.15(a) 可以看出，随着原丝松弛率的加大，原丝的取向度出现下降的趋势，因此，无论采用哪种方法，允许原丝收缩 5% 左右。

表 1.15(a) 松弛率与 PAN 原丝取向度的关系

松弛率/%	0	1	5	10	16
PAN 原丝取向度/%	85.8	85.7	85.4	85.2	84.7

松弛率、干燥温度与纤维内应力之间的关系如图 1.22 所示。在干燥温度一定的情况下，随着原丝的松弛率的加大，原丝的内应力变小。在松弛率一定

的情况下，随着干燥温度的升高，原丝的内应力增高。内应力增高到一定程度后，开始出现下降的趋势。

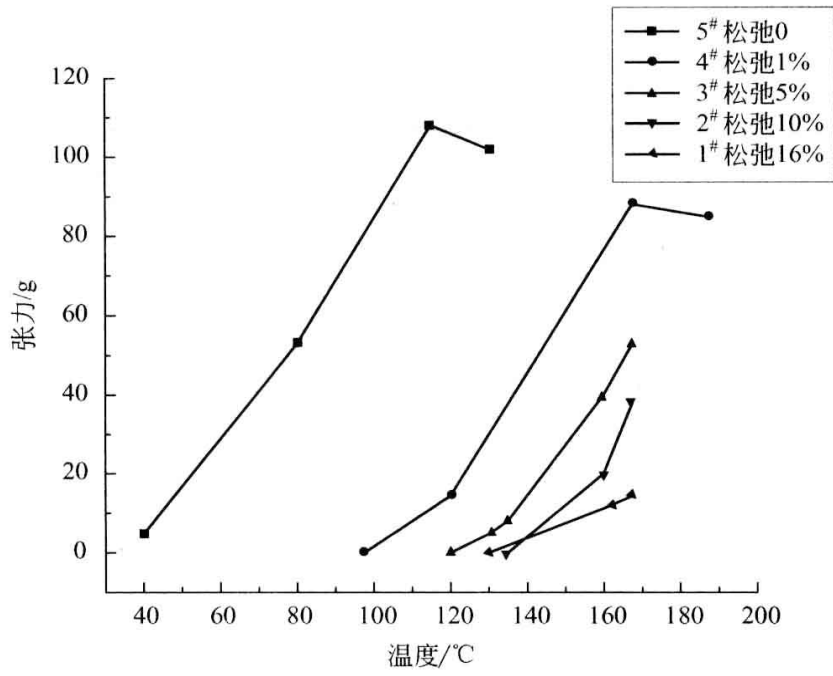


图 1.22 不同松弛率时纤维内应力与干燥温度的关系

(4) 上油

在 PAN 原丝生产过程中，采用浸入式上油方式进行上油处理，油剂使用吉林石化公司研究院自行配制的无硅油剂和进口含硅油剂，其组成见表 1.15 (b) 所示。

表 1.15(b) 两种 PAN 原丝油剂的组成

油剂类别	油剂组成		
吉林石化研究院自制无硅油剂	油酸	聚氧乙烯月桂醇醚	抗静电剂 SN
进口含硅油剂	CF-10	CF-20	—

使用自制的无硅油剂时，原丝中油剂含量要控制在 0.2%~0.5% 之间。原丝中油剂含量在 0.2% 以下时，在原丝干燥过程中将产生并丝，在预氧化过程中，纤维的抗静电效果不好，产生毛丝；原丝中油剂含量在 0.5% 以上时，会使碳纤维发脆。使用进口含硅油剂时，原丝中油剂含量要控制在 1.0%~1.5% 之间，此原丝集束性好，碳化加工性能好。其缺点是生产的碳纤维灰分含量达到 0.30% 左右，是无硅油剂的 3 倍以上，影响宇航级碳纤维的性能。

(5) 干燥

硝酸法 PAN 原丝的干燥采用热风 and 蒸汽热辊两种形式。热风干燥采用恒

温热风进行干燥，如图 1.23 所示，干燥温度为 120℃，干燥停留时间约 45s。

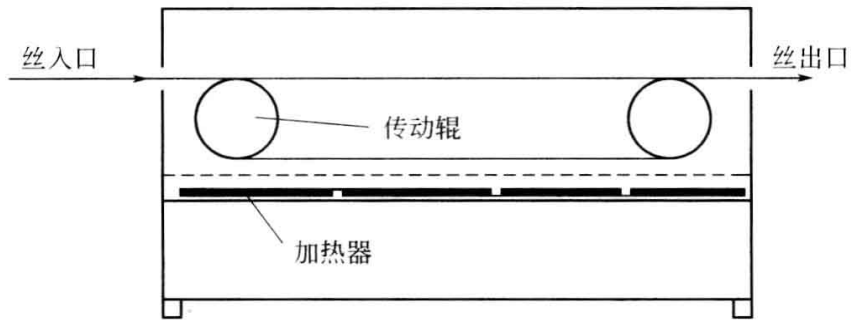


图 1.23 吉林石化公司硝酸法原丝热风干燥示意图

蒸汽热辊干燥采用由低到高的梯度升温方式进行干燥，如图 1.24 所示，干燥温度为 110~148℃之间。实验结果表明：在干燥停留时间相同的情况下，热辊干燥有利于原丝的致密化。干燥时间与干燥后 PAN 原丝含水率试验结果见表 1.15(c)。干燥温度对碳纤维的影响见表 1.16。由表 1.16 可见，干燥温度的变化对碳纤维性能的影响不大。

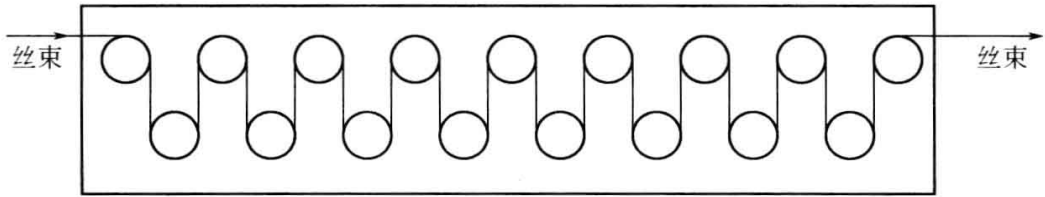


图 1.24 蒸汽热辊干燥示意图

表 1.15(c) 干燥时间对 PAN 原丝含水率的影响

干燥时间/s	35	45	55	65	75	85	95	100	105	110	115	120
含水率(热风)/%	42.8	34.1	20.6	12.2	6.7	1.9	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	0.9
含水率(热辊)/%	26.6	17.8	10.6	6.5	2.1	1.3	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	0.8

表 1.16 干燥温度对碳纤维性能的影响

温度/℃	25	95	110	125	148
碳纤维强度/GPa	3.21	3.23	3.28	3.28	3.32
强度 CV/%	7.8	7.2	7.3	7.0	7.4

注：各干燥温度下原丝的含水率为 1.3%。

(6) 收丝

经过干燥后的原丝由卷绕机卷绕成轴品，完成收丝工作。

1.2.3 DMSO 一步法纺丝

DMSO 一步法 PAN 原丝生产装置工艺流程见图 1.25 所示。

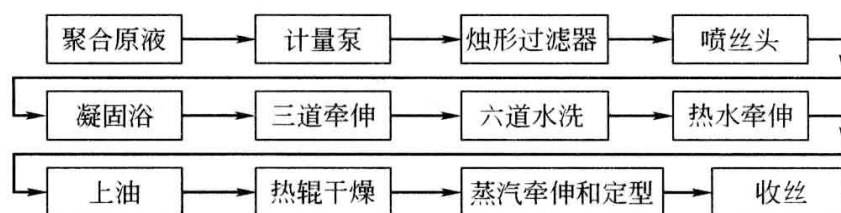


图 1.25 DMSO 湿法纺丝工艺流程简图

吉林石化公司于 1999 年与北京化工大学合作开发 DMSO 法 PAN 原丝小试技术，2002 年在国内率先建成了 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ （以 1K、3K 计）碳纤维用 DMSO 法 PAN 原丝中试装置（此时的聚合为连续聚合方式），实现了 1K、3K、6K、12K PAN 原丝的连续稳定生产，批量原丝产品经碳化后的主要性能指标达到了日本东丽公司 T300 碳纤维产品的水平，但碳纤维的稳定性和均一性较差。2007 年聚合方式由连续聚合改为间歇聚合，产品的均一性大幅提高，原丝中试装置生产能力达到 $30\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ ，并开发出了宇航级碳纤维产品，其产品的灰分含量小于 0.25%。

2008 年初，吉林石化公司启动百吨级碳纤维（以 3K 计）及配套原丝工业化生产装置建设项目，2009 年 5 月装置建成投产，并于 8 月开始稳定生产出合格的碳纤维产品，产品性能指标达到了日本东丽公司 T300 碳纤维产品水平。

在 2002~2008 年期间，吉林石化公司先后承担了国家“863 计划”、吉林省、中国石油等多项重大研究课题并分别通过相关验收，其中“T300 碳纤维及原丝的稳定化生产关键技术研究”获 2005 年吉林省科技进步一等奖，“高性能 T300 碳纤维及原丝工业化成套技术”获 2009 年中国石油科技进步特等奖、吉林石化公司科技进步特等奖，吉林石化公司碳纤维产品被中国石油命名为自主创新产品。

DMSO 法 PAN 原丝的纺丝工艺如下。

(1) 凝固成型

PAN 原丝的分子结构和聚集态结构不仅影响原丝的性能，也是影响碳纤维性能的重要因素。为了制备高性能碳纤维，PAN 原丝的截面形状必须为圆形，同时要求纤维的结构致密性良好。

对于普通的民用湿纺腈纶，原丝的截面大多是腰子形，如图 1.26 所示。

通过剖析日本东丽公司和旭化成公司 PAN 原丝产品的截面形态发现，原丝的截面均为圆形，且结构致密性良好，如图 1.27 所示。

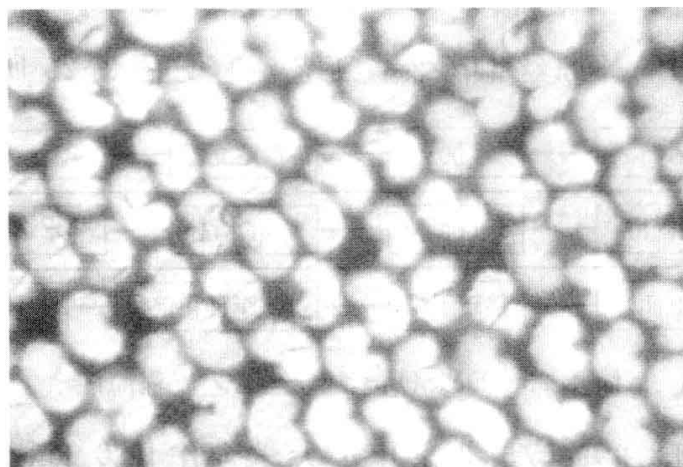


图 1.26 腰子形 PAN 原丝的截面形态

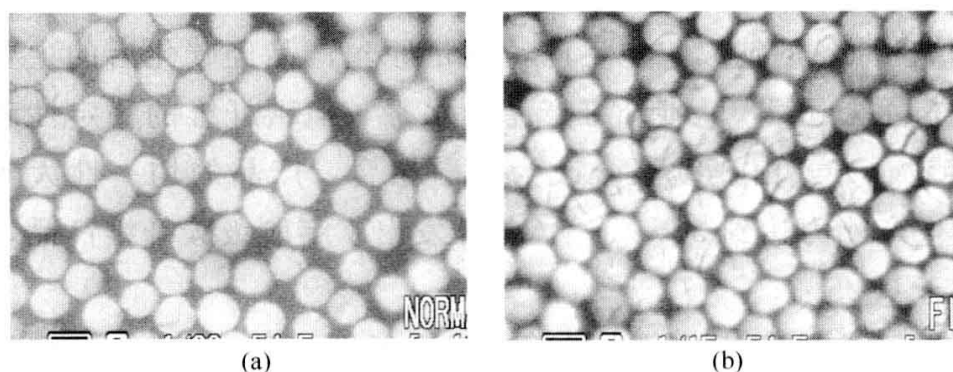


图 1.27 日本碳纤维用 PAN 原丝的截面形态

(a) 旭化成公司 1K 原丝；(b) 东丽公司 3K 原丝

在原丝生产过程中可以通过调整凝固成型浓度、温度而获得圆形截面 PAN 原丝。图 1.28 中的原丝的表层中存在大量的孔洞，部分原丝的“失透”现象比较严重。“失透”现象表明原丝中仍存在大量的结构缺陷，由于这些缺陷对可见光散射，导致了原丝的超薄片在光学显微镜下不透明。这些缺陷的存在说明原丝的结构致密性不好，在其碳化时由于缺陷的遗传效应使碳纤维的性能下降。

为了消除原丝中的结构缺陷，通过对 PAN 原丝的凝固成型和纺丝后处理工艺条件进行优化，制备的原丝截面形态如图 1.29 所示。由图 1.29 可观察到，原丝的截面均为圆形，同时原丝的孔洞和“失透”现象均被消除，这充分说明在该工艺条件下制备的 PAN 原丝具有良好的结构致密性。

为进一步分析 PAN 原丝的结构致密性，在扫描电子显微镜下观察了原丝

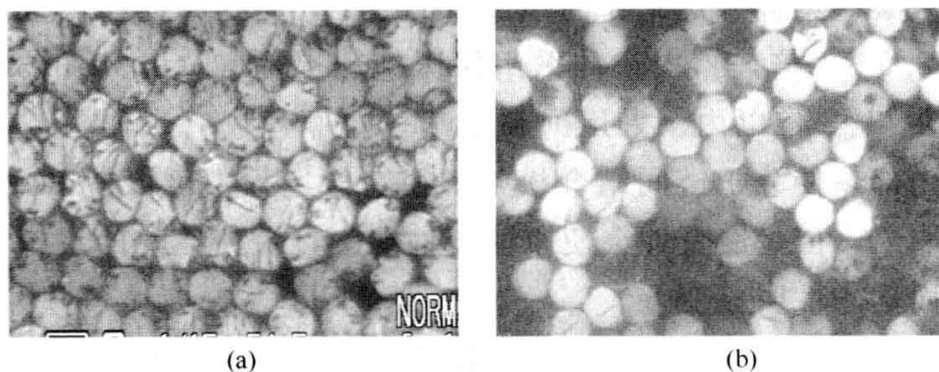


图 1.28 PAN 原丝的截面形态

(a) 原丝的孔洞结构缺陷；(b) 原丝的“失透”现象

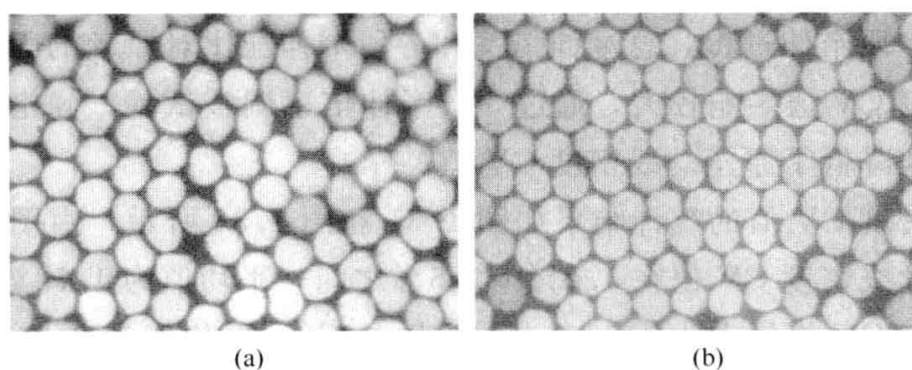


图 1.29 改进后 PAN 原丝的截面形态

(a) 2004 年吉林石化公司 DMSO 法原丝；(b) 2007 年吉林石化公司 DMSO 法原丝

的形态结构，结果表明在纤维结构致密性上，吉林石化公司生产的原丝与美国和日本的原丝产品无明显差异，如图 1.30 所示。

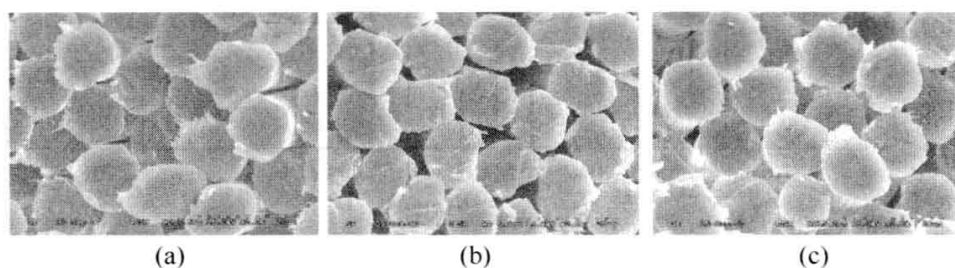


图 1.30 PAN 原丝的 SEM 照片

(a) 日本东丽公司 3K 原丝；(b) 美国 3K 原丝；(c) 吉林石化公司 3K 原丝

(2) 牵伸匹配

牵伸使 PAN 大分子链沿轴取向排列，提高了 PAN 原丝取向度，改善了 PAN 原丝力学性能。原丝中通常加入共聚组分的最重要原因之一也是有利于聚丙烯腈分子链移动，使纤维的牵伸倍数提高。采用一次牵伸的倍数有限，通

常采用两次或多次牵伸来达到目的。一般情况下，一次牵伸在热水或沸水中进行，控制在 2.5~4 倍，二次牵伸采用保压饱和水蒸气（0.3~0.5MPa）进行牵伸，控制在 3~5 倍以内。采用饱和水蒸气对原丝进行牵伸，可以使水分子浸入到原丝内部，使分子链间结合松弛，在牵伸过程中可以使 PAN 原丝分子易于进一步取向。但过度牵伸会使原丝产生缺陷，致使原丝的线密度 CV 值增大，原丝截面均一性明显变差。

通过在中试装置上开展线密度离散性研究，发现影响原丝线密度 CV 值的关键因素除传动设备的精度是否达到要求等设备自身因素以外，还包括纺丝牵伸倍率匹配是否合理等工艺因素。

在 DMSO 法 PAN 纺丝过程中，凝固纤维先后经历了热水牵伸、沸水牵伸和蒸汽牵伸多段牵伸过程，总牵伸倍率和各段牵伸对比对原丝的力学性能、线密度及线密度 CV 值影响较大，通过 5 次牵伸倍率调整试验，确定了最佳牵伸倍率，明显地降低了原丝的线密度 CV 值。

原丝线密度 CV 值的统计结果如图 1.31 和图 1.32 所示，由图可见，试验条件 1 的原丝线密度 CV 值在 1.0%~2.5% 之间，平均值为 1.72%；在试验 5 条件下线密度 CV 值最大为 1.1%，最小为 0.4%，平均值为 0.89%，有 86% 的原丝线密度 CV 值小于 1.0%。

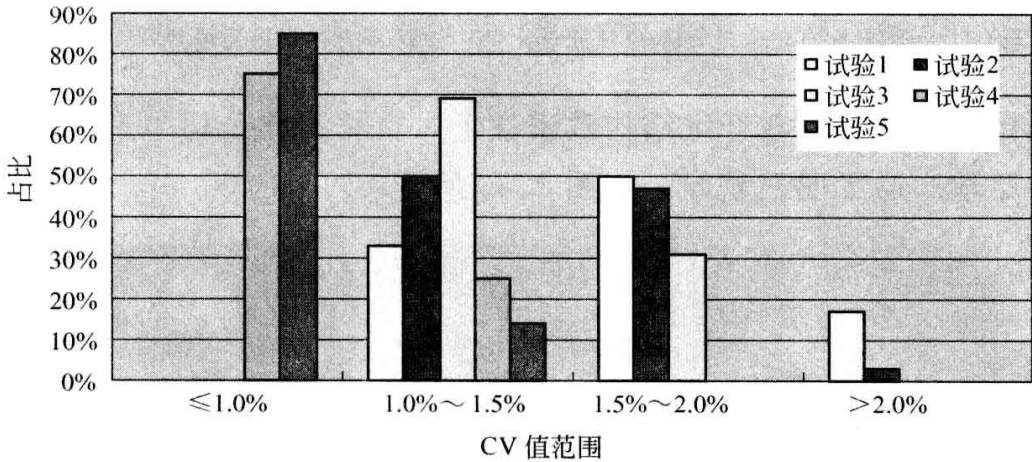


图 1.31 各试验条件下线密度 CV 值分布统计结果

图 1.33 为纺丝各工序原丝的 X 射线衍射图，由图可见，原丝在凝固成型过程中和经历了第一热水牵伸浴（牵伸倍率为 1.8~2.0 倍）后，原丝几乎没有发生取向，如图 1.33(a)、图 1.33(b)、图 1.33(c) 所示。在经历第二次热牵伸使纤维的牵伸倍率达 4~5 倍后，原丝才发生较明显的取向，如图 1.33(d)、图 1.33(e) 所示。原丝在经过水洗和干燥后，随着纤维晶区结构的进一步完善，X 射线衍射强度进一步增强。当干燥后的纤维进行蒸汽牵伸后，随着

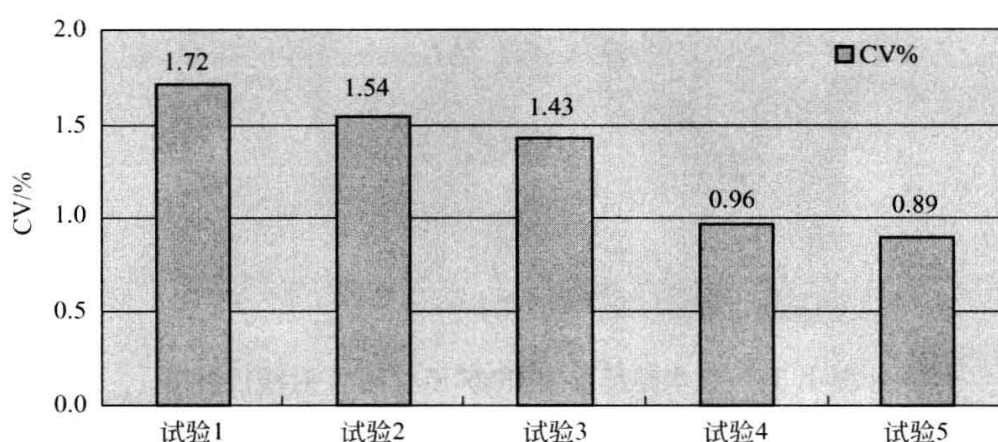


图 1.32 各试验条件下线密度 CV 值平均值统计结果

纤维牵伸倍率的增加，其取向程度显著提高，如图 1.33(f)、图 1.33(g) 所示。该研究结果表明，在多段牵伸过程中，在原丝中溶剂含量较高时，施加牵伸不利于原丝的取向，这主要是由于 PAN 大分子缠结网络在牵伸作用下产生相对滑移，导致了 PAN 大分子链和晶区不能沿着纤维轴向产生明显的取向。

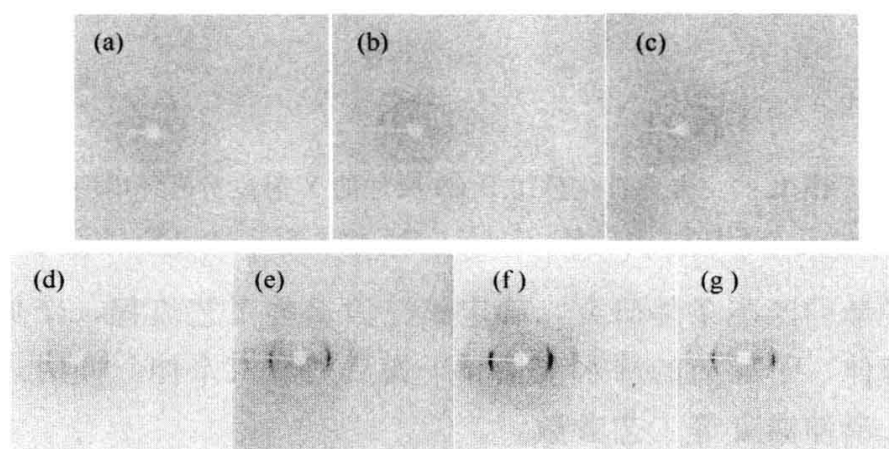


图 1.33 纺丝各工序纤维样品的 X 射线衍射图

(a) 凝固浴出口；(b) 补充凝固浴出口；(c) 第一热牵伸浴出口；(d) 第二热牵伸浴出口；
(e) 水洗出口；(f) 热辊干燥出口；(g) 纤维成品

图 1.34 为日本东丽公司和旭化成公司 PAN 原丝的 X 射线衍射图，由图可见，日本东丽公司原丝的取向度达到 94.4%，而旭化成公司产品与东丽公司产品相比取向度低，只有 81.9%，与吉林石化公司硝酸法 PAN 原丝的取向度基本相同。

图 1.35 为吉林石化公司 PAN 原丝的 X 射线衍射图。由图 1.35(a) 可见，当原丝未经蒸汽牵伸而总牵伸倍率为 6.5 倍时，原丝的 X 射线衍射强度较低，取向度只有 55.6%。原丝经蒸汽牵伸后牵伸倍率达到 8.5 倍时，衍射强度大大

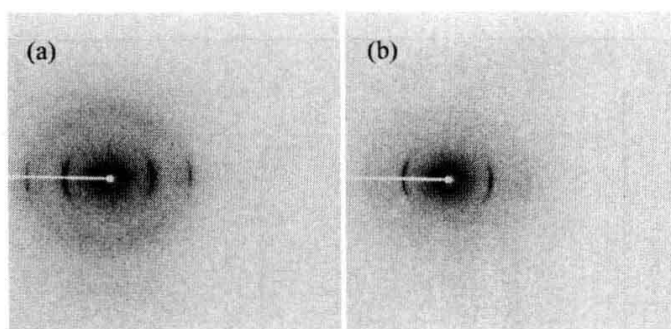


图 1.34 日本碳纤维用 PAN 原丝的 X 射线衍射图

(a) 东丽公司，取向度：94.4%；(b) 旭化成公司，取向度：81.9%

提高，取向度达到 90.7%，如图 1.35(b) 所示。通过原丝的 X 射线衍射图可看出，PAN 原丝的取向结构和取向程度与日本东丽公司产品基本相当。

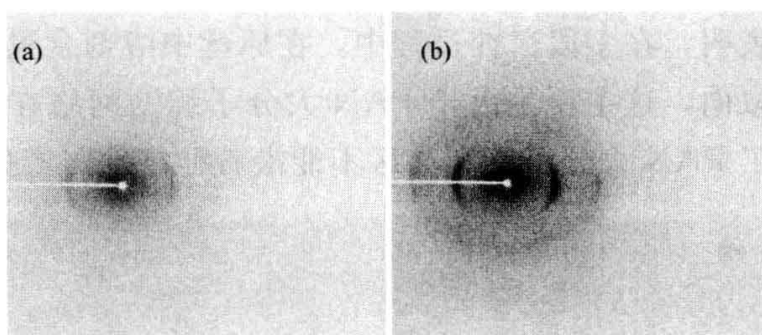


图 1.35 吉林石化公司 PAN 原丝的 X 射线衍射纤维图

(a) 未蒸汽牵伸，取向度：55.6%；(b) 原丝成品，取向度：90.7%

通过开展牵伸匹配条件研究，确定了三段牵伸工艺流程，牵伸区域分别在水洗前热水牵伸、干燥前的沸水牵伸和干燥后的蒸汽牵伸。同时还确定了各段的牵伸比例、牵伸温度等工艺参数。

在一定牵伸条件下制备的 PAN 原丝产品综合性能与日本东丽公司和旭化成公司原丝产品性能对比见表 1.17。

表 1.17 PAN 原丝产品的综合性能对比表

性能指标	吉林石化公司原丝(1K)	旭化成公司原丝(1K)	东丽公司原丝(3K)
纤度/dtex	1.24	1.30	1.24
单丝强度/cN · dtex ⁻¹	5.66	4.8	5.21
强度 CV 值/%	5.2	4.2	9.9
模量/cN · dtex ⁻¹	88.1	88	114
断裂伸长率/%	12.9	13.3	9.8
直径不匀率/%	4.2	4.7	5.0
取向度/%	90.7	81.9	94.4

续表

性能指标	吉林石化公司原丝(1K)	旭化成公司原丝(1K)	东丽公司原丝(3K)
结晶度/%	50.3	—	50.5
沸水收缩率/%	2.4	4.9	4.7

总牵伸倍数对 PAN 原丝取向度和截面形状的影响如图 1.36 和图 1.37 所示。由图 1.36 和图 1.37 可见，随着总牵伸比的增加，PAN 原丝的取向度升高。从截面形状看出，牵伸倍数过大，原丝截面形状开始出现大小不均一现象，说明牵伸倍数不是越大越好，过大的牵伸倍数会影响原丝产品的均一性。总倍数在 8~10 倍之间比较合适。

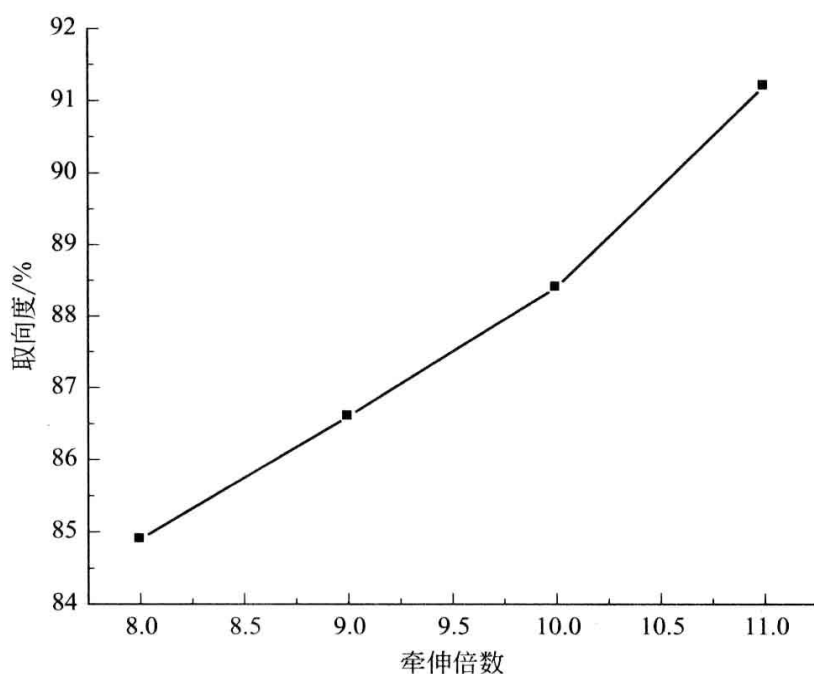


图 1.36 原丝牵伸倍数与取向度的关系

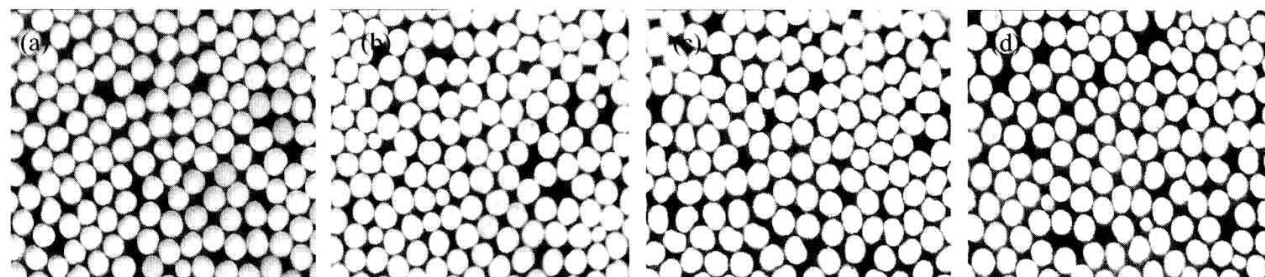


图 1.37 不同牵伸比下的原丝截面形状

(a) 8 倍牵伸；(b) 9 倍牵伸；(c) 10 倍牵伸；(d) 11 倍牵伸

(3) 水洗

PAN 原丝中残余 DMSO 含量过高会影响碳纤维的性能。由于残留的 DM-

SO 溶剂将在碳化过程中从纤维中逸出，产生孔洞，使碳纤维的力学性能下降。同时使碳纤维的加工性能也变差。因此，必须尽可能降低 PAN 原丝中残余的 DMSO 含量，一般控制在 0.08% 以下。

吉林石化公司硝酸法原丝生产中采用如图 1.20 所示的水洗机来进行水洗，由于硝酸溶剂与水相容性较好，易于水洗，该水洗机的水洗效果能够满足水洗工艺要求。但在 DMSO 法 PAN 原丝的生产中，由于 DMSO 溶剂为有机溶剂，水洗困难，因此，DMSO 法原丝生产中采用了多级梯度的热水水洗工艺。该工艺采用 10~11 槽串级水洗，水流方向为逆流，即水流方向与丝束的运行方向相反；水洗槽的温度由低到高，形成温度梯度（50~95℃），新鲜水采用脱盐水由后向前以逆流补水方式进行补充。对于多槽水洗，水洗槽的排布采用平面式布置（如图 1.38 所示）。水洗槽也可以采用立式进行布置（如图 1.39 所示）。吉林石化公司 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 PAN 原丝中试线的水洗机为立式结构，水洗后的 PAN 原丝中残余 DMSO 含量为 0.05% 左右，水洗效果较好。

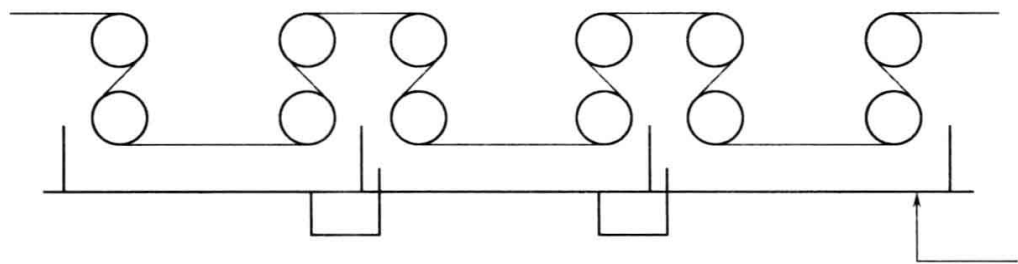


图 1.38 平面布置水洗机示意图

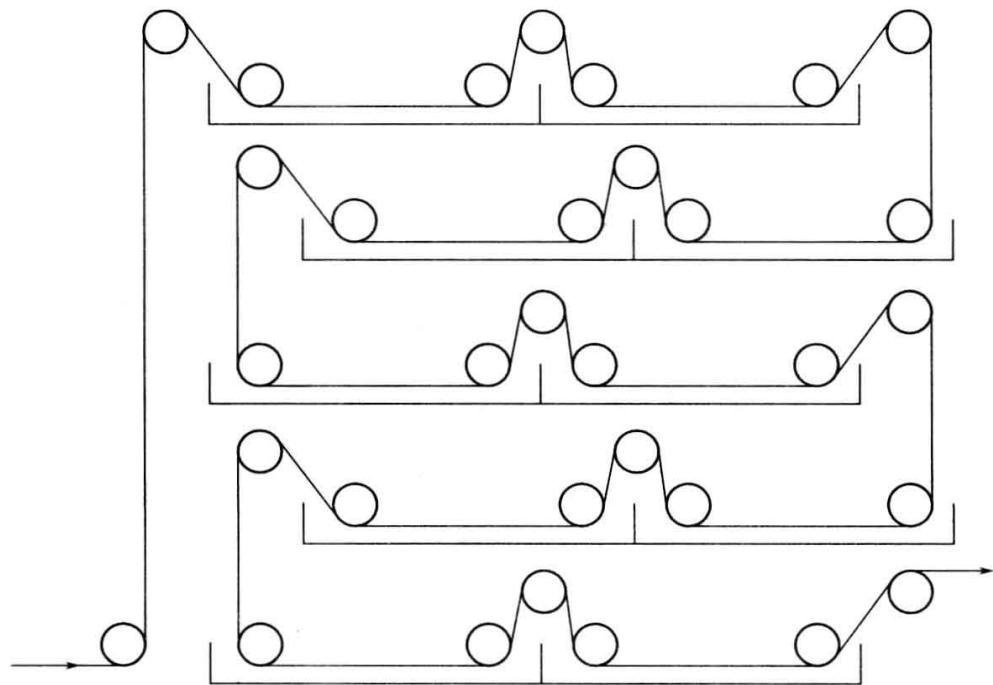


图 1.39 立式布置水洗机示意图

平面布置简单，操作方便，比较适合工业化大生产；立式布置占地面积小，比较适合小试或中试试验线；但附属设施复杂，保温效果差，操作不便。

在工业化生产中，通常在水洗槽中加置笼辊或多角形辊以提高水洗效果。笼辊或多角形辊可使运行的丝束处在一张一弛的状态。当处于张紧状态时，丝束中的水被挤出；当处于松弛状态时，有利于水的进入，加大了丝束中水和溶剂的置换频率；连续的张紧和松弛状态不停地交替变化，加快了丝束内水和溶剂的置换速度。同时，可在每个水洗槽中设置喷涌装置，也可进一步提高水洗效果。

在水洗槽内加置超声波发生器也可以提高水洗效果。在超声波的作用下，水洗槽内的水和丝束发生振动，有利于丝束内的水向外扩散，起到提高水洗效果的作用。吉林石化公司 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ PAN 原丝中试试验线的水洗槽下部加置超声波发生器后，水洗效果明显提高，如表 1.18 所示。由表 1.18 可见，加置超声波的水洗装置可大幅度降低纤维中残余 DMSO 溶剂的含量。

表 1.18 超声波对水洗效果的影响

项 目	超声波装置(40kHz)	无超声波装置
残余 DMSO 溶剂含量/%	0.05	0.410

(4) 上油

在 PAN 原丝生产中，通常采用一次上油工艺。上油主要是改善纤维的集束性和抗静电性能，油剂一般采用含硅油剂或含硅油剂与无硅油剂的复配油剂。上油量的多少和均匀性直接影响原丝在干燥过程中的干燥效果和连续稳定生产，也是影响碳纤维性能的一个重要因素。油剂含量过低，原丝的抗静电性和集束性较差，在纺丝和碳化过程中会出现“飞丝”现象；而油剂含量过高，不仅导致碳纤维产品的灰分含量高，而且会在碳化过程中低温碳化炉内的焦油量过大而污染纤维，使纤维产生粘连，易产生断丝或毛刺。因此，PAN 原丝中的油剂含量一般控制在 1%~2% 之间。目前普遍使用的油剂主要有以下两种。

① 单一油剂 表 1.19 列出了不同油剂类型对 PAN 原丝和碳纤维中灰分含量的影响。由表 1.19 可看出，采用含硅油剂制备的 PAN 原丝和碳纤维的灰分含量较高，而采用无硅油剂，原丝和碳纤维的灰分含量较低。但无硅油剂的集束性和抗静电性不好，使原丝在干燥和蒸汽牵伸过程中容易产生“飞丝”现象，直接影响到原丝的连续稳定生产。

表 1.19 不同油剂对 PAN 原丝及碳纤维中灰分含量的影响

油剂种类	上油浓度/%	原丝含油率/%	原丝灰分/%	碳纤维灰分/%
N10/N20	2.4	1.7~2.3	1.2~1.5	0.95
83# 油剂	3.2	1.5~2.0	1.05	0.68~0.99
无硅油剂	3.0	0.7	0.09	0.004

② 复配油剂 为了降低碳纤维中的灰分含量，以满足碳纤维复合材料的使用要求，在 PAN 原丝上油过程中，通常将无硅油剂和含硅油剂复配使用，复配油剂的比例对碳纤维及 PAN 原丝灰分含量的影响见表 1.20 中。由表 1.20 可见，随着无硅油剂含量的增加，PAN 原丝和碳纤维的灰分含量逐渐降低。但碳化试验中发现，无硅油剂含量增加，氧化炉和低温碳化炉的结焦现象严重，影响了碳纤维的连续稳定生产。因此，复配油剂中无硅油剂与有硅油剂的比例为 1 : 1 较为适宜。

表 1.20 复配油剂比例对碳纤维及其原丝灰分含量的影响

83# 油剂/无硅油剂	上油浓度/%	原丝含油率/%	原丝灰分/%	碳纤维灰分/%
2 : 1	3.2	1.5~2.0	0.75	0.69
1 : 1	3.2	1.5~2.0	0.45~0.60	0.35~0.50
1 : 2	3.2	1.5~2.0	0.26~0.29	0.22~0.27

PAN 原丝中的油剂含量与碳纤维中灰分含量的关系见表 1.21。由表 1.21 可见，减少 PAN 原丝中的油剂含量，碳纤维中的灰分含量随之下降。一般 PAN 原丝中的油剂含量控制在 1.0% 左右，碳纤维的灰分含量为 0.2% ~ 0.3%，可满足宇航级碳纤维的使用要求。

表 1.21 PAN 原丝中的油剂含量与碳纤维中灰分含量的关系

PAN 原丝含油率/%	碳纤维灰分/%	PAN 原丝含油率/%	碳纤维灰分/%
2.28	0.69	1.06	0.23~0.31
1.43	0.45~0.55	0.74	0.18~0.22

(5) 干燥

PAN 原丝的干燥致密化是纺丝工艺中一个十分重要的环节。致密性好的 PAN 原丝是制备高强度碳纤维的前提。PAN 原丝致密化程度越高，制备的碳纤维力学性能越好。干燥致密化一般采用热辊进行干燥。干燥致密化温度越低越好，但若温度过低，纤维中的孔隙不能有效地削减，使致密化程度不高。一般干燥致密化温度为 110~190℃ 之间较好。通常可采用分段干燥致密化工艺，

先将含水 100%~150%的溶胀态纤维在 100~300℃的热辊上干燥到含水 30%以下，然后再用 110~140℃的热辊将纤维干燥至含水 2%以下，这样对纤维进行缓慢的致密化，可防止产生皮芯结构，并可防止并丝。

吉林石化公司在 DMSO 法 PAN 原丝生产中采用多段热辊干燥工艺，通过优化各段的干燥温度，在保证纤维干燥致密化的同时，抑制了皮芯结构的形成，解决了碳纤维的脆性问题。表 1.22 列出了干燥温度对碳纤维钩结强度的影响。由表 1.22 可见，采用一段热辊干燥，干燥温度需要 140℃才能实现干燥致密化，然而，采用该工艺制备的 PAN 原丝碳化后，碳纤维较脆，其钩结强度值在 33~67N 范围内，且毛丝多。采用多段热辊干燥，干燥温度在 100~120℃即可实现纤维的干燥致密化，碳纤维的钩结强度值达到 106~141N，达到了日本东丽公司 T300 碳纤维产品水平，其脆性得到了明显的改善。

表 1.22 干燥温度对碳纤维钩结强度的影响

干燥方式	干燥温度/℃	碳纤维钩结强度/N
一段热辊干燥	140	33~67
多段热辊干燥	100~120	106~141
—	日本东丽-T300	70~100

① 干燥时间的确定 PAN 原丝在 100℃下的干燥曲线如图 1.40 所示。由图 1.40 可见，PAN 原丝在该温度下需要 1.5min 才能使 PAN 原丝中的含水率保持恒定，以此作为干燥时间的下限。

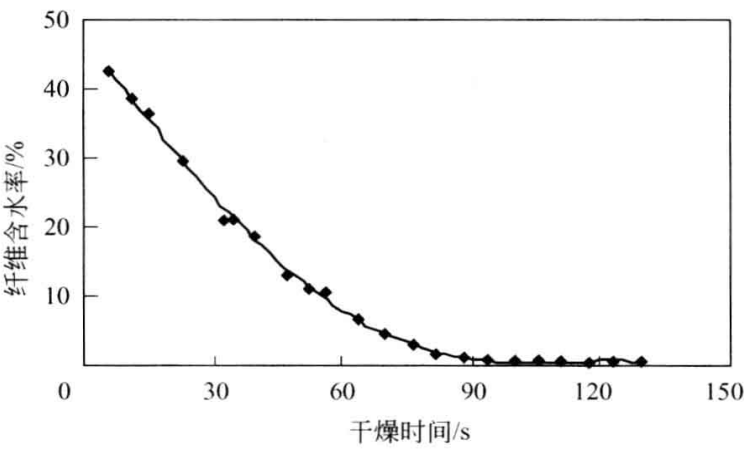


图 1.40 PAN 纤维的含水率随干燥时间的变化关系

随着干燥温度的提高，干燥时间可以适当缩短，在 120~150℃下仅需 60~90s。

② 干燥温度的确定 图 1.41 为干燥温度对 PAN 原丝形态结构的影响。由图 1.41 可见，采用较低温度-长停留时间干燥或较高温度-短停留时间干燥两

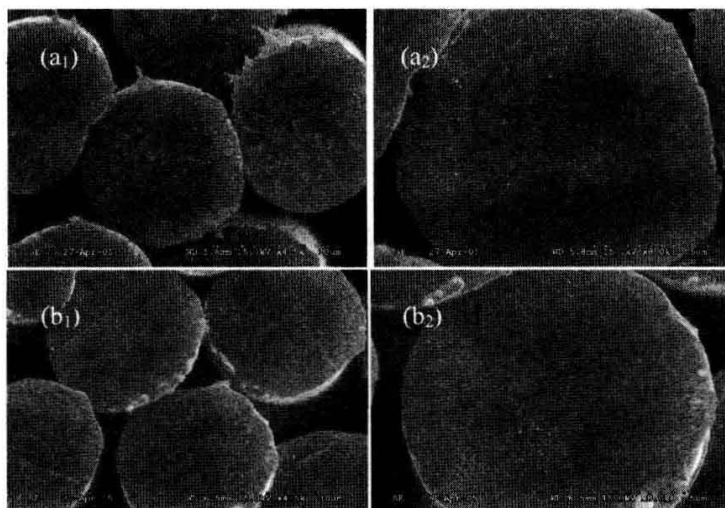


图 1.41 PAN 原丝的 SEM 照片

(a) 纺速 $26.9 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ，干燥温度为 146°C ；(b) 纺速 $20.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ，干燥温度为 126°C

种干燥模式对 PAN 原丝的结构致密性没有明显影响。

图 1.42 为不同干燥条件下 PAN 原丝的 X 射线衍射图。由图 1.42 可见，PAN 原丝在较低温度-长时间干燥方式下，X 射线衍射强度较高，表明形成的晶区结构更趋于完善，有利于改善碳纤维的脆性问题。

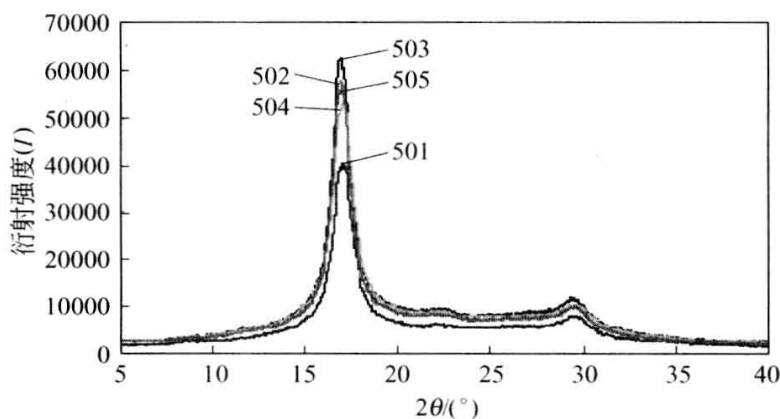


图 1.42 不同干燥条件下 PAN 纤维的 X 射线衍射图

501—纺速 $26.9 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ，热辊干燥温度 146°C ；502—纺速 $20.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ，热辊干燥温度 126°C ；

503—条件与 502 相同，但纺位不同；504—纺速 $40.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ，热辊干燥温度 146°C ；

505—纺速 $35.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ，热辊干燥温度 130°C 。

根据上述研究结果确定了 PAN 原丝干燥工艺：干燥停留时间为 $1 \sim 2 \text{ min}$ ，干燥温度为 $100 \sim 145^\circ\text{C}$ ，干燥形式为四段热辊干燥。

(6) 松弛

为了消除蒸汽牵伸后 PAN 原丝的内应力，使其处于热力学稳定状态，一般需要进行松弛定型。研究实验表明，如果松弛率过小，原丝在放置过程中会

自然收缩，以进一步消除内应力，由于放置过程中 PAN 原丝轴品内外温度不同，会使轴品内外的应力消除大小不同，致使 PAN 原丝在预氧化过程中由于张力不均引发缠辊。因此，松弛率一般控制在负 5% 左右，可以满足松弛定型的需要。

1.2.4 硝酸法和 DMSO 法纺丝工艺比较

HNO₃ 法和 DMSO 法的纺丝工艺条件见表 1.23。由表 1.23 可以看出，HNO₃ 法纺丝液固含量低、黏度低、PAN 分子量低；低温、低浓凝固成型；室温水洗；热水和沸水两段牵伸，总牵伸倍数为 8~9 倍；无硅油剂上油；热风或热辊干燥。

DMSO 法纺丝液的固含量高、黏度高、PAN 分子量高；高温、高浓的快速凝固成型；浸洗与喷涌相结合的梯度热水水洗。热水、沸水和蒸汽牵伸三段牵伸，总牵伸倍数为 8~10 倍；有硅油剂上油；热辊干燥。

HNO₃ 溶剂回收困难，DMSO 溶剂易于回收，便于工业化放大。

表 1.23 HNO₃ 法和 DMSO 法纺丝工艺条件对比表

纺丝工艺	HNO ₃ 法	DMSO 法
纺丝液固含量/%	14~17	18~22
纺丝液黏度/Pa·s	20~30(25℃)	40~60(60℃)
纺丝液的增比黏度(25℃)	0.95~1.0	1.2~1.5
凝固浴温度/℃	-3~-1	40~70
凝固浴浓度/%	35~36	50~75
水洗温度/℃	室温	60~90
牵伸方式与牵伸倍数	热水+沸水(共计牵伸 8~9 倍)	热水+沸水+蒸汽牵伸(共计 8~10 倍)

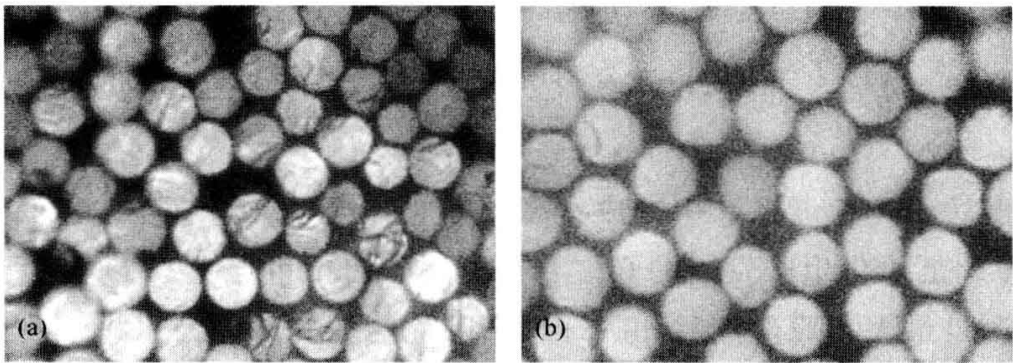


图 1.43 HNO₃ 法和 DMSO 法 PAN 原丝截面形状
(a) HNO₃ 法原丝；(b) DMSO 法原丝

HNO₃ 法和 DMSO 法两种纺丝方法生产出的 PAN 原丝性能比较如表 1.24 所示，两种 PAN 原丝的截面比较如图 1.43 所示。从表 1.24 和图 1.43 可以看出，DMSO 法 PAN 原丝的性能和均一性明显优于 HNO₃ 法。

表 1.24 两种纺丝方法 PAN 原丝性能比较

性 能	HNO ₃ 法原丝	DMSO 法原丝
纤度 CV 值/%	8.7	4.9
单丝强度/cN·dtex ⁻¹	4.5	5.5
强力不均率/%	13.5	4.2
金属离子含量/10 ⁻⁶	136.4	25
截面	圆形、致密	圆形、致密

HNO₃ 法和 DMSO 法两种 PAN 原丝制备的碳纤维性能见表 1.25。由表 1.25 可以看出，DMSO 法原丝制备的碳纤维性能明显好于 HNO₃ 法原丝制备的碳纤维性能。

表 1.25 HNO₃ 法和 DMSO 法 PAN 原丝制备的碳纤维性能

编号	HNO ₃ 法原丝		DMSO 法原丝	
	碳化强度/GPa	伸长率/%	碳化强度/GPa	伸长率/%
1	3.31	1.22	3.84	1.78
2	3.25	1.41	3.65	1.82
3	2.83	1.32	4.11	1.83
4	3.34	1.25	3.91	1.88
5	3.10	1.48	3.78	1.84
平均	3.17	1.34	3.86	1.83
CV/%	6.6	8.1	4.3	2.0

1.2.5 发展趋势

由于湿法纺丝速度低、生产成本低，因此，提高纺丝速度、降低生产成本低是 PAN 原丝工业化生产发展的必然趋势。尽管目前世界上以 DMSO 为溶剂生产的原丝产量最大，原丝产品和碳纤维产品性能较好，但为了进一步降低生产成本，制备高性能碳纤维用 PAN 原丝的技术发展趋势是干喷湿纺、凝胶纺丝和熔融纺丝技术。

1.2.5.1 干喷湿纺

干喷湿纺兼备干法与湿法纺丝优点，是近年发展起来的新型纺丝方法，已应用于工业生产。据报道，日本东丽公司的 T700、T800 和 T1000 高性能碳纤维就是采用干喷湿纺 PAN 原丝生产的。干喷湿纺与湿法纺丝两种纺丝工艺比较见表 1.26 所示。由表 1.26 可以看出，干喷湿纺的纺丝速度明显高于湿法纺丝（约 4 倍）。

表 1.26 湿法纺丝和干喷湿纺工艺比较

项 目	湿 法 纺 丝	干 喷 湿 纺
喷丝孔径	0.05~0.07mm	0.10~0.30mm
纺丝液	中低相对分子质量,中等固含量	高相对分子质量,高固含量,高黏度
牵伸率	喷丝后为负牵伸,一般为-20%~-50%	喷丝后为正牵伸,一般为100%~400%
纺丝速度	纺速慢,一般40~100m·min ⁻¹	纺速快,一般200~400m·min ⁻¹
纤维表面形态	密度较低,纤维表面有沟槽	密度较高,纤维表面光亮平滑
纺丝温度	纺丝温度较高,一般为50~70℃	纺丝温度较低,一般为30~45℃

目前，国内已有多家企业、科研院所开展这方面的研究，但干喷湿纺尚未得到工业化应用。吉林石化公司于 2011 年建成了干喷湿纺纺丝中试试验线，并开展了 DMSO 法 PAN 原丝干喷湿纺试验研究工作。实验结果表明：采用干喷湿法纺丝技术制备的 PAN 原丝表面平整光滑，而采用湿法纺丝技术制备的 PAN 原丝表面有明显的沟槽，如图 1.44 所示。同时，干喷湿纺 PAN 原丝的截面均一性明显好于湿法纺丝 PAN 原丝的均一性，如图 1.45 所示。

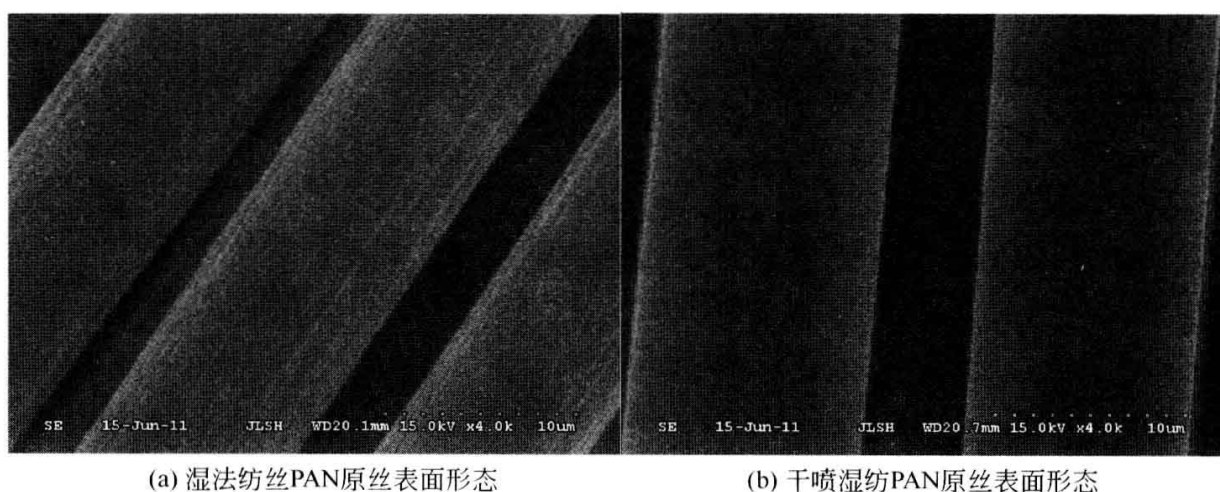
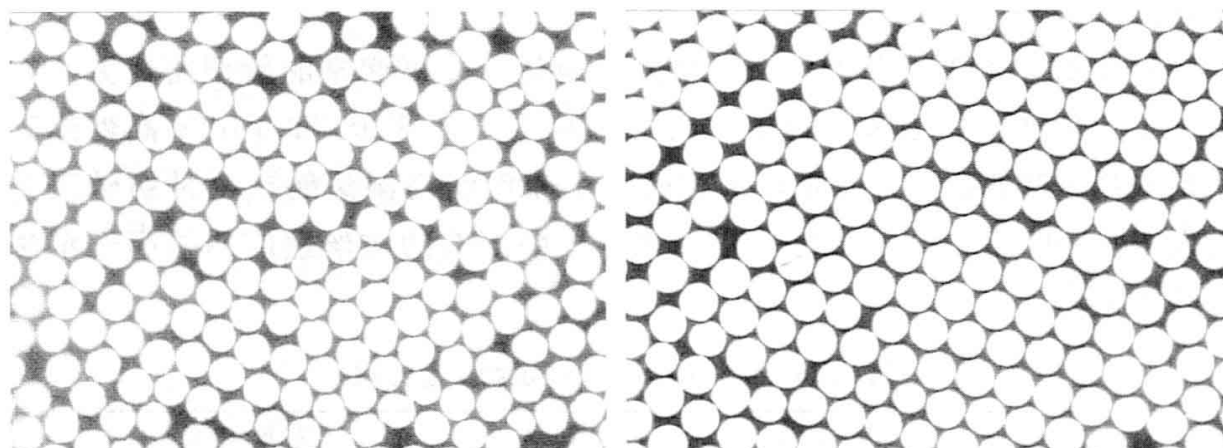


图 1.44 吉林石化公司 DMSO 法湿法纺丝和干喷湿法纺丝 PAN 原丝截面比较

(1) 干喷湿纺的原理

干喷湿法纺丝的喷丝头位于凝固浴上方约 10mm 处，纺丝液细流经过空气



(a) 湿法纺丝PAN原丝截面

(b) 干喷湿纺PAN原丝截面

图 1.45 吉林石化公司 DMSO 法湿法纺丝和干法纺丝 PAN 原丝截面比较

层垂直喷入凝固浴中，PAN 纺丝液细流可在空气段中进行 3~5 倍牵伸后进入凝固浴中凝固成型。空气段是有效的拉伸区，不仅可提高纺丝速度，而且容易得到高强度、高取向度的 PAN 原丝，PAN 原丝的结构均匀致密，强度可达到 $7.5 \sim 10.5 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ ，比湿法纺丝制得的 PAN 原丝强度高 50% 以上。由于干喷湿纺过程中在喷丝头与凝固浴液面之间的空气段实施正牵伸，而不是湿法纺丝凝固浴中实施负牵伸，使干法纺丝速度比湿法纺丝速度快 4~9 倍，利于提高产量和降低生产成本。目前，干喷湿纺生产线的实际速度在 $200 \sim 400 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内。显然，干喷湿法纺丝的最大优点就是可实现高速纺丝。

(2) 干喷湿纺的工艺流程

由于干喷湿纺已在空气段中实施正牵伸，原液细流经过凝固浴后，凝固丝条已被细旦化，在此条件下继续实施先牵后洗的工艺流程，必然会造成单丝之间的粘连或并丝，给后序的水洗造成极大困难。因此，对于干喷湿纺采用先洗后牵的工艺流程。

(3) PAN 原丝及其碳纤维的性能

干喷湿纺制备的 PAN 原丝及碳纤维性能见表 1.27。由表 1.27 可见，干喷湿法纺丝制备碳纤维的强度高达 5.0 GPa 以上，相当于日本东丽公司 T700、T800 水平。

1.2.5.2 冻胶纺丝

(1) 工艺流程

冻胶纺丝工艺流程包括以下几个步骤：纺丝、凝胶化、萃取水洗及多级拉伸。当聚丙烯腈的 $M_w > 5 \times 10^5$ 时即可采用凝胶纺丝，一般控制在 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ 范围内。与常规纺丝大致相同，采用不挥发或少挥发的溶剂。除 NaSCN

表 1.27 干喷湿纺 PAN 原丝及碳纤维的性能

样品编号	12K 原丝强度/ $\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	12K 碳纤维强度/GPa
1	7.8	5.19
2	7.7	5.09
3	8.0	5.13
4	7.5	5.08
5	7.9	5.05
平均值	7.8	5.11
CV/%	2.2	1.06

水溶液外，DMF、DMSO、DMAC、 δ -丁内酯等都可用作溶剂。在凝胶纺丝中，这种用于溶解聚合体的溶剂称为第一溶剂。根据溶剂种类、聚合体分子量和工艺过程，将溶液的浓度控制在 2%~15% 之间。一般来说，较稀的溶液，可获得较高强度的纤维。

(2) 产品性能

由于冻胶纺丝工艺所制得的 PAN 纤维缺陷少、取向度高，强度可达 $20\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ ，模量为 $200\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ ，因而具有高强高模和热稳定性优良的特点，除了可以作轮胎帘子布、输送带、传送带、离合器的摩擦片、抛光轮、研磨轮和制动衬带，还可以利用其优异的抗强碱性，将其作为混凝土和其他水泥物系的增强材料制成构件。此方法目前正在探索之中。

1.2.5.3 熔融纺丝

熔融纺丝（简称 MSP）法是将纺丝熔体经螺杆挤压机由纺丝泵定量挤出喷丝孔，使其成细流状射入空气中，并在纺丝甬道中冷却成丝。目前，熔融纺丝法的纺丝速度一般为 $1000 \sim 2000\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。熔融纺丝法的主要特点是卷绕速度高，不需要溶剂和沉淀剂，设备简单，工艺流程短，是一种经济、方便和效率高的方法。

为了降低生产成本，德国 BASF 公司、BP/Amoco 公司已经采用熔融纺丝技术制备 PAN 原丝，虽然此原丝生产的碳纤维性能与通用碳纤维的性能仍有很大的差距，但它毕竟代表聚丙烯腈原丝纺丝技术的发展趋势。

(1) 原理

将水相悬浮聚合制得的 PAN 共聚物粒料（AN 含量至少为 85%、乙腈含量 5%~25% 及少量 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 羟基醇）与 12%~28% 的水混合后在一定压力（约 50bar，1bar = 10^5Pa ，下同）和温度（140~190℃）下挤压通过喷丝头（孔径 0.06~1.6mm），直接进入一定压力下的蒸汽凝固区凝固成型，PAN 聚

合物中的水释放，可避免挤出后的纤维发生变形，牵伸倍数高达 25 倍，纺丝速度大幅提高，可达 $500\sim700\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) 工艺流程

PAN 共聚物粒料与水被挤出机挤出后，依次经过计量泵加压、喷丝头喷丝、蒸汽拉伸凝固和水冷却、上油、干燥致密化、松弛，最后经卷绕成轴。

(3) 产品性能

与湿法纺丝、干喷湿纺工艺相比，熔融纺丝工艺在经济上具有更大的优势。采用熔融纺丝工艺生产出的 PAN 原丝具有不同的截面形状，如圆形、矩形、四叶状及细圆齿状等，采用熔融纺丝生产的 PAN 原丝碳化后碳纤维性能见表 1.28 所示。从表 1.28 可以看出，目前熔融纺丝生产的碳纤维与湿法纺丝或干喷湿法纺丝生产的碳纤维相比强度偏低，但它在生产不同形状功能碳纤维方面具有一定优势。

表 1.28 熔融纺丝生产的 PAN 基碳纤维强度

纤维形状	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
圆形	3.5~4.0	234~248	1.4~1.7
带状(矩形)	3.3	234	1.4
交叉形(四叶状)	2.6	234	1.1
六边形(细圆齿状)	3.1	234	1.3

此外，也可采用 PAN 以外的其他高分子材料制备高性能碳纤维，如聚烯烃类高分子材料及木质素等，可达到降低原丝成本的目的。

1.3 PAN 原丝的预氧化与碳化

1.3.1 PAN 原丝的预氧化

20 世纪 80 年代，吉林石化公司从国外引进了当时国内第一套每年百吨碳纤维碳化生产装置，开始着手进行 PAN 原丝的碳化工艺研究及生产。在多年的研究和生产过程中积累了大量研究数据，取得了许多项研究成果。本节从工艺研究入手，着重说明碳纤维生产中预氧化、碳化工艺研究过程及研究结果。

1.3.1.1 PAN 原丝的预氧化反应机理

PAN 原丝是线性高分子，它的耐热性较差，直接在高温下碳化会分解，

不容易制得碳纤维。一般在温度较低的含氧气氛中加热 PAN 原丝（180～300℃），氧会促进 PAN 原丝线性分子结构发生变化，生成带有共轭环的梯形结构，提高了 PAN 原丝的热稳定性，然后再经高温碳化处理得到碳纤维。预氧化过程是制备高性能碳纤维的关键。

预氧化是一个复杂的化学反应过程，主要包括环化、脱氢、氧化等反应。随着这些化学反应的进行，纤维颜色由白色变黄色、棕黑色，最后变成黑色。颜色的改变是由于含有 C=N 双键梯形结构形成的结果，预氧化过程发生的反应为放热反应，脱氢和环化的热焓分别为 $-242.67\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-58\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 PAN 原丝预氧化过程中发生的环化、脱氢反应的机理可用图 1.46 表示。

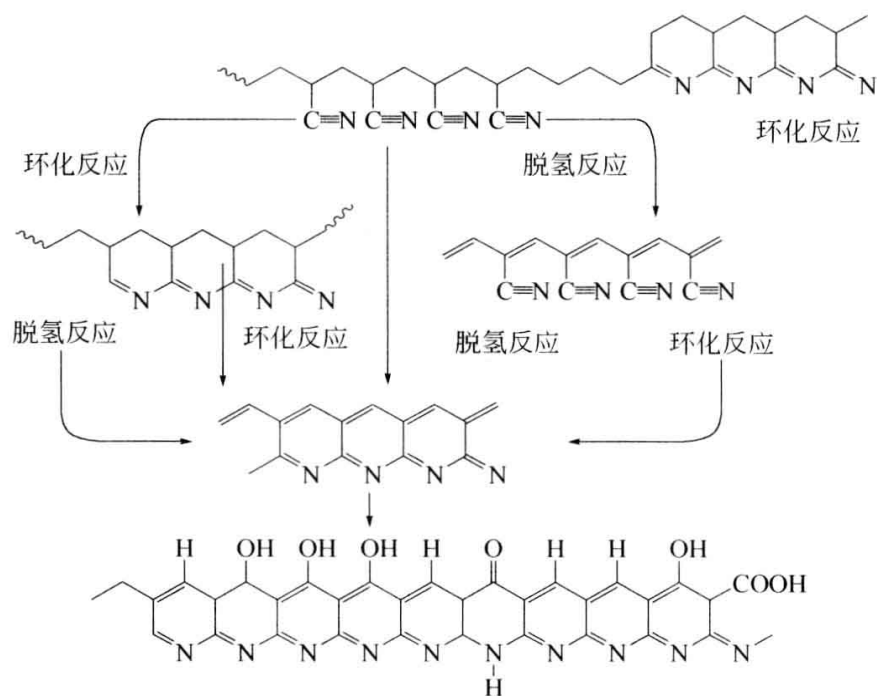


图 1.46 预氧化反应机理图

1.3.1.2 氧化炉投用前炉温的调校和标定

碳纤维工业化生产中氧化炉的温度均一性是非常重要的指标。通过调节氧化炉风板、循环风速等，可以调节氧化炉炉温的均一性。

(1) 吉林石化公司 $5\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化试验线中氧化炉的调校和标定

吉林石化公司 $5\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化试验线中的氧化炉为管式氧化炉。炉温波动曾经达到 $\pm 15^\circ\text{C}$ ， $5\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线中氧化炉 2 个温区的最初实测温度曲线见图 1.47。后经过多方查找原因，确定了增加温区、优化每个测温点位置、优化送风喷嘴结构的方法对氧化炉进行了改造。改造后氧化炉温度均一性达到了 $\pm 4^\circ\text{C}$ ，见图 1.48。

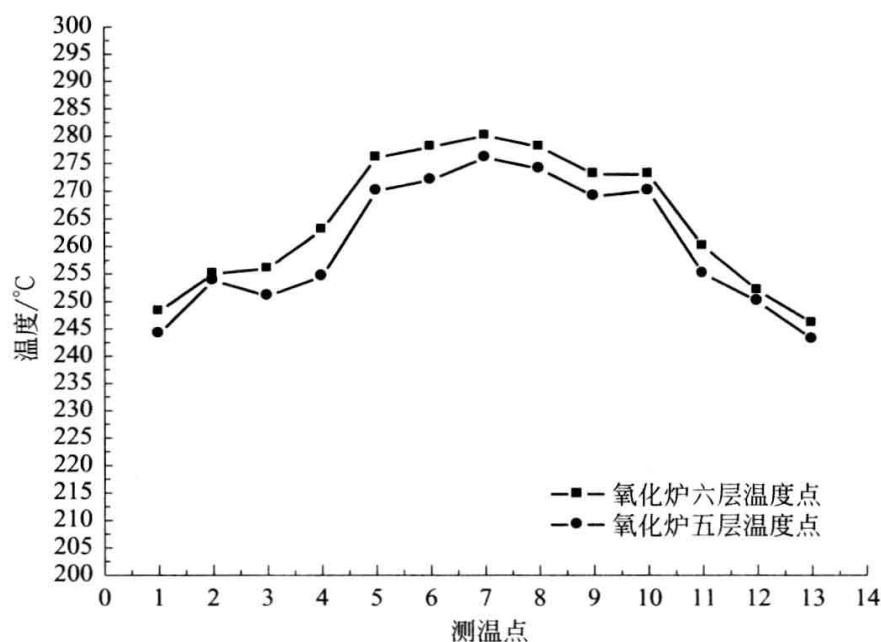


图 1.47 吉林石化公司 $5\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线氧化炉 2 个温区的最初实测温度曲线

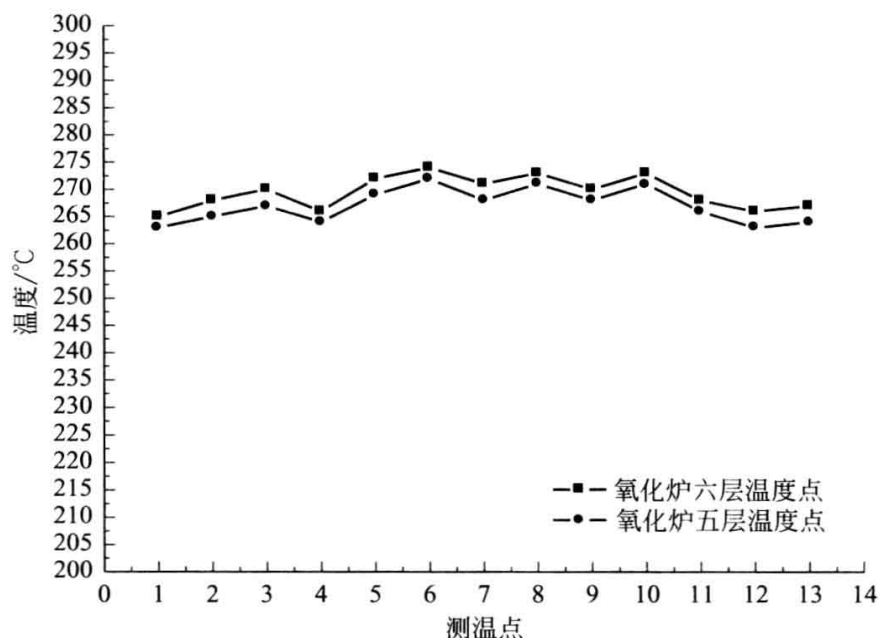


图 1.48 吉林石化公司 $5\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线氧化炉经过调整后的温区分布曲线

(2) 吉林石化公司 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线氧化炉的调校和标定

吉林石化公司 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线氧化炉在安装期间经过精心调试，调整炉内风门及回风口开度使炉温的均一性达到了 $\pm 3^\circ\text{C}$ ，如图 1.49。

(3) 吉林石化公司百吨碳化线氧化炉的调校和标定

吉林石化公司百吨碳化线氧化炉为热风循环炉，在试车初期炉温波动曾经达到 $\pm 7^\circ\text{C}$ ，如图 1.50 所示。经过调整炉内部供风侧与回风侧风口挡板的开度，并调整炉内的风速，炉内温度均一性达到了 $\pm 3.5^\circ\text{C}$ ，如图 1.51 所示。

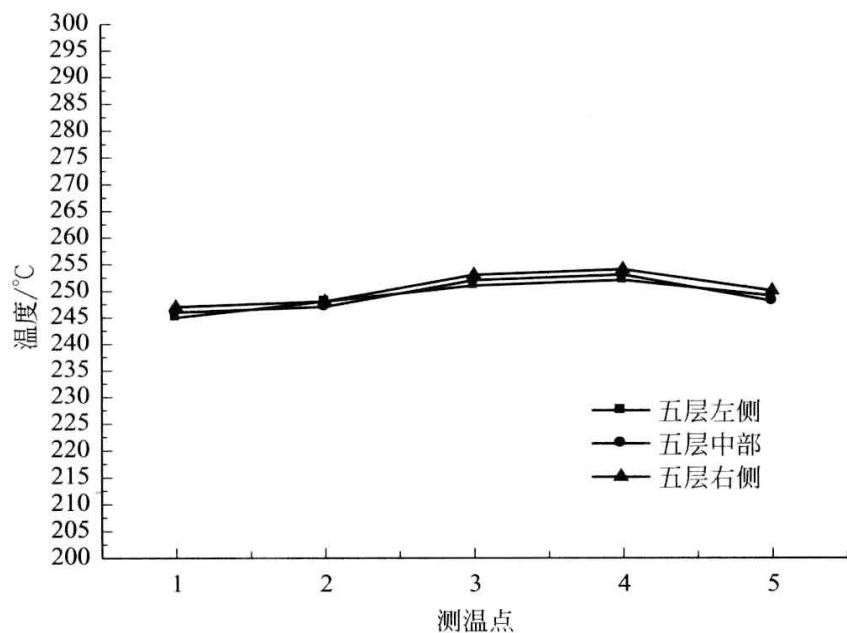


图 1.49 吉林石化公司 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 氧化炉某区域经过调整后的温区分布曲线

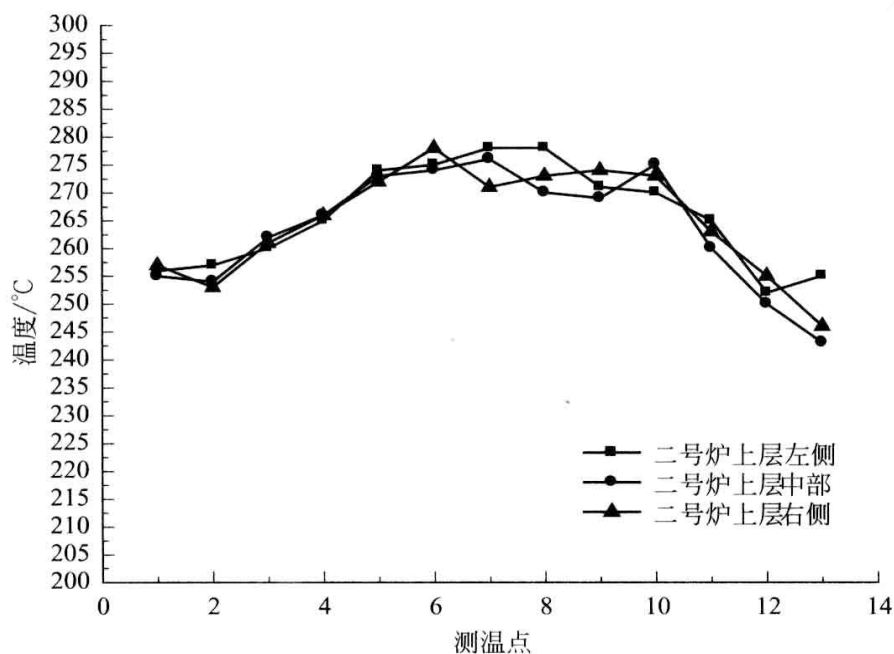


图 1.50 吉林石化公司百吨碳化线氧化炉调整前温度曲线

吉林石化公司 $5\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线的氧化炉为管式氧化炉、 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线的氧化炉和百吨碳化线的氧化炉为循环送风箱式炉。通过调整， $5\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线的氧化炉温度均一性达到了 $\pm 4^\circ\text{C}$ 、 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化线的氧化炉温度均一性达到了 $\pm 3^\circ\text{C}$ 、百吨碳化线氧化炉的温度均一性达到了 $\pm 3.5^\circ\text{C}$ 。这些碳化装置中的氧化炉在各阶段的工艺调优中充分地发挥了作用，可以得出的结论是氧化炉的温度均一性在达到 $\pm 4^\circ\text{C}$ 以内的情况下，是能满足工业化生产需要的。

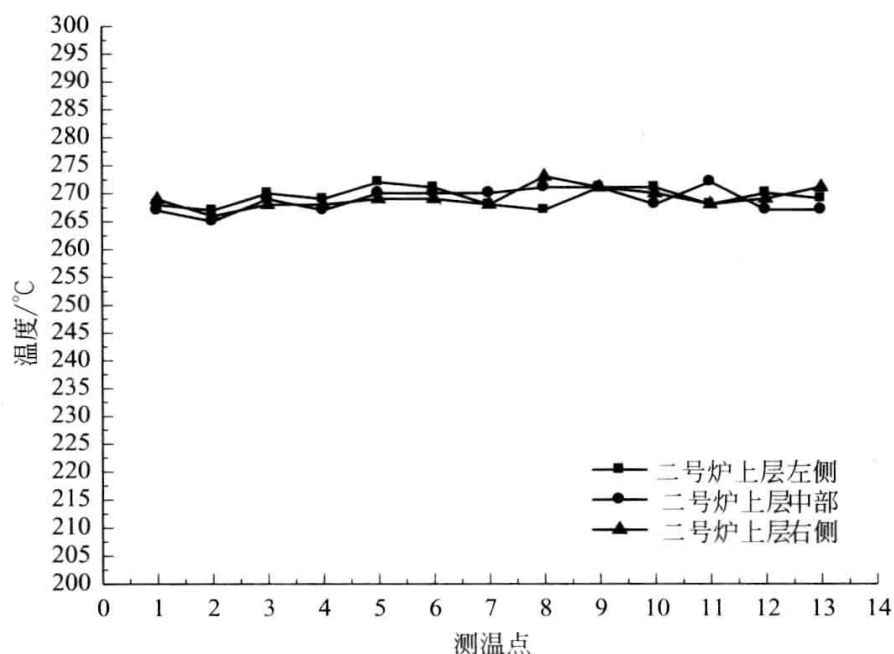


图 1.51 吉林石化公司百吨碳化线氧化炉调整后温度曲线

1.3.1.3 PAN 原丝预氧化温谱的确定

预氧化反应一般从 180℃ 左右开始，并在一定反应温度内开始剧烈放热。工业生产中要根据 PAN 原丝的热性能曲线（DSC/DTA，TGA）合理制定工艺参数。根据不同种类 PAN 原丝的 DSC-TGA 曲线，确定温度曲线，使得 PAN 原丝在氧化炉中能按照反应机理和反应曲线进行预氧化反应。

(1) HNO₃ 法 PAN 原丝预氧化温谱的确定

图 1.52 是吉林石化公司 HNO₃ 法 PAN 原丝的差热分析曲线图。由此图可以看出，HNO₃ 法 PAN 原丝的起始放热温度为 229.58℃，放热拐点温度为 260.97℃，放热峰值温度为 275.65℃，放热终点温度为 314.02℃（其焓变为 987.08J·g⁻¹），并且在放热终点温度 314.02℃ 后又出现了一个平坦的小放热峰。

根据这个差热曲线，HNO₃ 法 PAN 原丝的预氧化反应温度设计为起始 230℃，终止 265℃。升温梯度按照前期缓慢后期快速的原则设置 4 个温区。

(2) DMSO 法 PAN 原丝（三元体系）预氧化温谱的确定

图 1.53 是吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（三元体系）DSC 曲线。由图可见，吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（三元体系）的起始放热温度为 203.65℃，放热峰值温度为 294.47℃，放热终止温度为 393.35℃。

根据这个差热曲线，DMSO 法 PAN 原丝（三元体系）的预氧化反应温度设计为起始 205℃，终止 285℃。升温梯度按照前期缓慢后期快速的原则设置 6

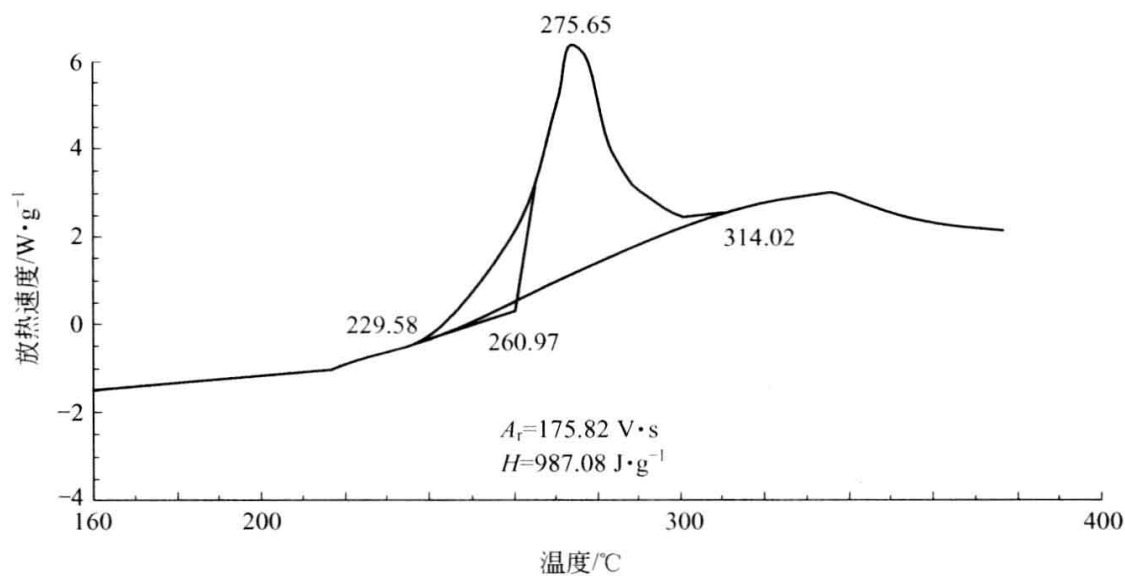


图 1.52 吉林石化公司 HNO_3 法 PAN 原丝的差热分析曲线

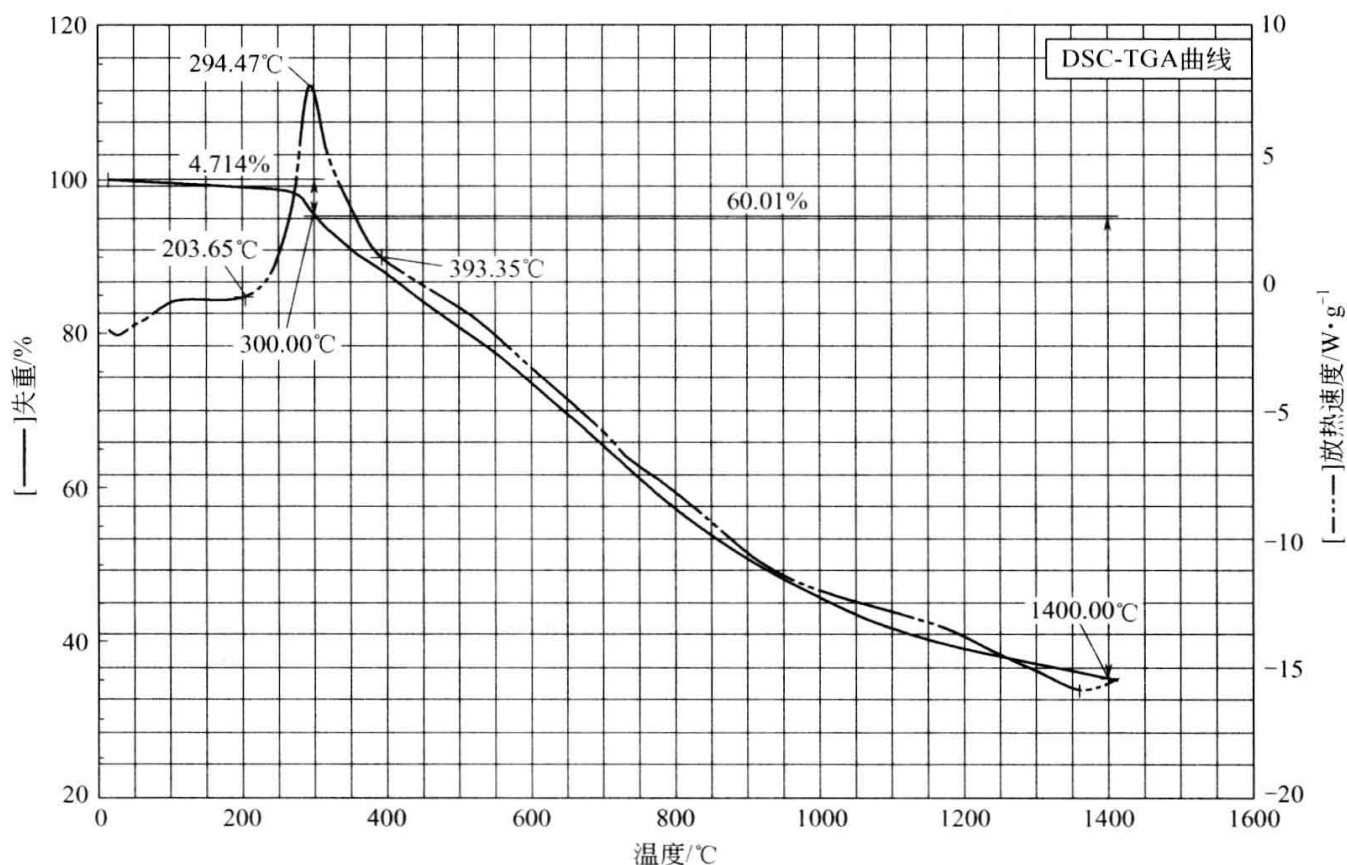


图 1.53 吉林石化公司（三元体系）二甲基亚砷法原丝 DSC 曲线

个温区。

(3) DMSO 法 PAN 原丝（二元体系）预氧化温谱的确定

图 1.54 是吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（二元体系）的差热分析曲线。由此图可以看出，吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（二元体系）的起始

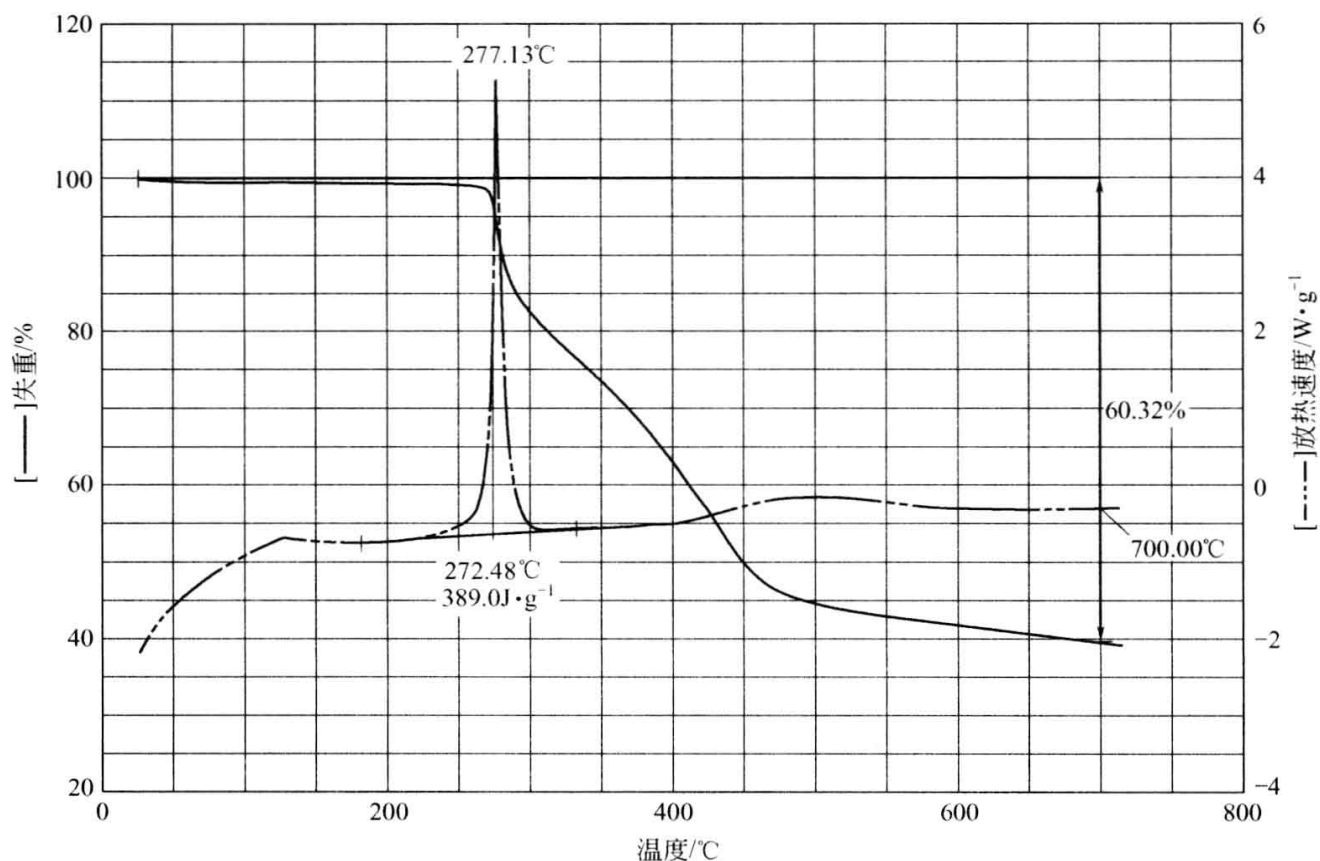


图 1.54 吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（二元体系）DSC 曲线

放热温度为 235℃，放热峰值温度为 277.13℃，放热终止温度为 300℃。

根据这个差热曲线，DMSO 法 PAN 原丝（二元体系）的预氧化反应温度设计为起始 235℃，终止 267℃。由于二元原丝的放热集中，升温梯度按照迅速达到放热最高温度的原则设置 6 个温区。

综上所述，原丝的预氧化工艺要按照差热分析曲线来设计。遵循反应曲线，氧化起始温度一般按照差热分析曲线的起始温度确定，终止温度一般在最高放热温度以下的 10℃ 左右。升温梯度根据差热曲线确定。三种体系的原丝预氧化工艺确定结果见表 1.29。

表 1.29 三种体系原丝预氧化工艺的确定结果

原丝类型	差热曲线温度		预氧化工艺		
	起始温度/℃	峰值温度/℃	起始温度/℃	终止温度/℃	设定温区/个
硝酸法 PAN 原丝	230	275	230	265	4
DMSO 法 PAN 原丝 (三元体系)	205	295	205	285	6
DMSO 法 PAN 原丝 (二元体系)	235	277	235	267	6

1.3.1.4 预氧化反应温度及停留时间与预氧丝密度的关系

在吉林石化公司碳纤维的工业生产及其研发过程中，做了大量的温度与预氧丝密度的关系试验。从图 1.55 可以看出，预氧丝密度是随着预氧化温度的升高而增加的。预氧化温度在 230°C 以下时，氧化密度增大幅度较小，由于氰基环化为一级反应，温度对其反应速度有很大影响，随着温度的递增，温度效应逐渐明显。 230°C 以上时，氧化密度增加幅度较大，氧化密度迅速增加的原因是脱氢反应使得原子量小的氢原子减少，氧化反应使原子量大的氧结合到分子结构中，温度升高使脱氢和氧化反应加快，所以氧化密度增加幅度大。

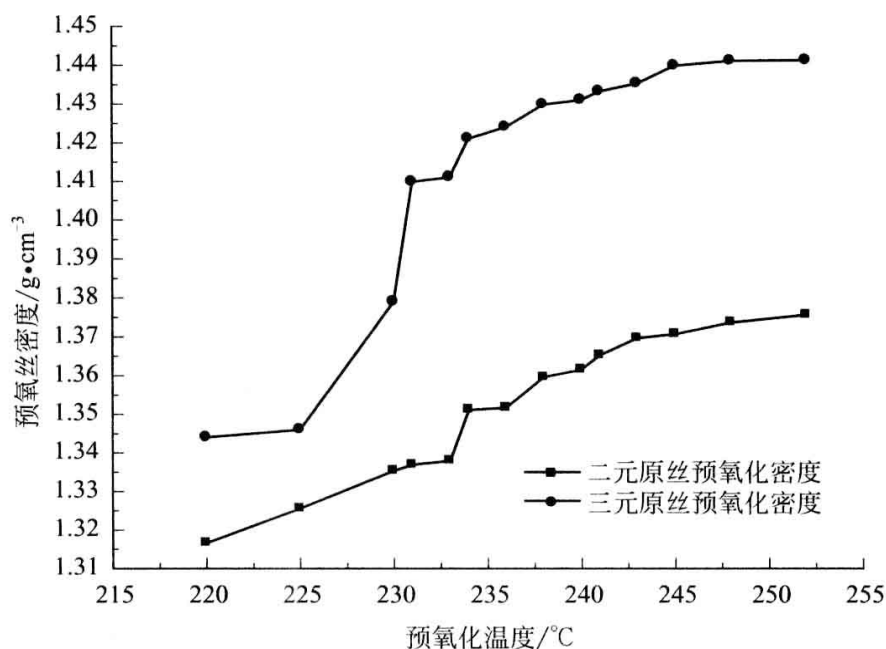


图 1.55 吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝
(二元体系、三元体系)的预氧丝密度变化趋势

预氧丝氧化程度可用燃烧法判断。方法是將预氧丝点燃，如果在火焰下发红、不燃，说明预氧化程度较高，预氧丝密度在 $1.39\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上；如果点燃后移开火焰，纤维呈现燃烧现象且持续时间不足 1s 即熄灭，说明预氧丝密度在 $1.36\sim 1.39\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间；如果点燃后移开火焰，纤维呈现持续性燃烧且向两端蔓延，并伴随轻微收缩现象，则预氧丝密度不足 $1.36\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。该方法的优点是直观、简单、迅速、便于掌握。

在碳纤维的工业化生产中，预氧丝密度的常用测试方法是密度梯度柱法，这个方法简便易行，数据准确。一般需要 4h 测试时间。

氧化停留时间对预氧丝密度有直接的影响。在同样的温度下，氧化停留时间长，则预氧丝的密度大，氧化停留时间短，则预氧丝密度低。通过调节氧化停留时间可以使预氧丝密度达到预期值。

图 1.56、图 1.57 分别是吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（三元体系）、DMSO 法 PAN 原丝（二元体系）预氧化停留时间与预氧丝密度的关系。从图中可以看出，在相同预氧化条件下停留时间越长预氧丝密度越大。

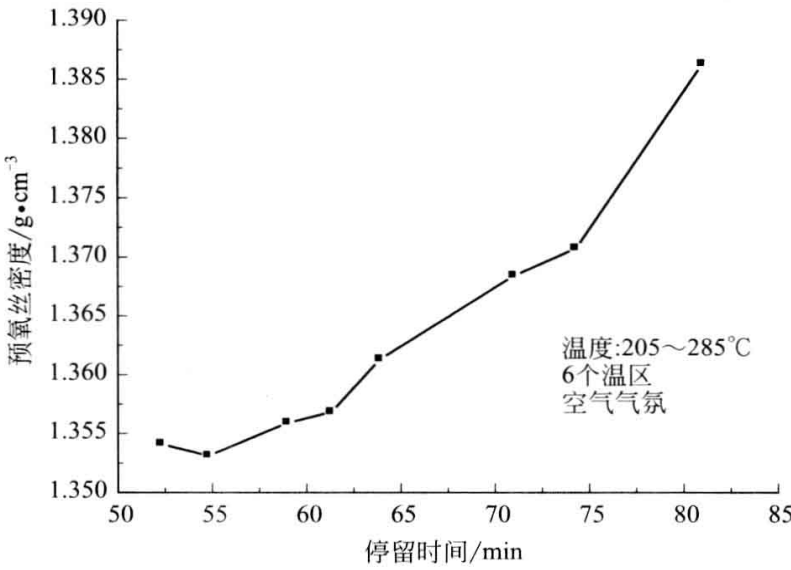


图 1.56 吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（三元体系）
预氧化停留时间与预氧丝密度的关系图

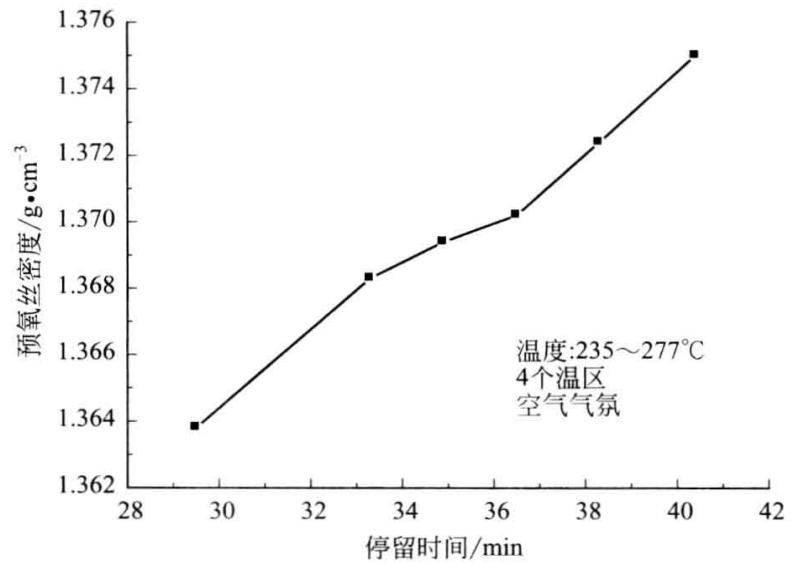


图 1.57 吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（二元体系）
预氧化停留时间与预氧丝密度的关系图

在相同的氧化温度下，延长氧化时间可使氧化纤维的密度增大。同样，提高温度、缩短氧化时间也可以达到相同的目的。在工业化生产中应根据装置的不同情况，选取不同的制造方法。工业制造预氧丝时应选择适当的氧化温度及氧化时间，以制造出氧化密度合适的预氧丝。

预氧化过程中的停留时间一般根据 PAN 原丝的热性能和设备具体情况确定。在工业生产过程中，预氧化的停留时间一般为 30~80min。吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝（三元体系）在不同装置上的预氧化停留时间与氧化密度之间的关系见表 1.30。

表 1.30 吉林石化公司各装置氧化停留时间与预氧丝密度之间的关系（三元原丝）

序号	装置	预氧化停留时间/min	氧化密度/g·cm ⁻³
1	5t·a ⁻¹ 碳化线	90	1.39
2		85	1.38
3		80	1.37
4		75	1.37
5		70	1.37
6	10t·a ⁻¹ 碳化线	70	1.38
7		60	1.37
8	百吨碳化线	72	1.38
9		65	1.37

根据在吉林石化公司 5t·a⁻¹碳化线、10t·a⁻¹碳化线以及百吨线上获得的数据进行统计，我们认为在工业化生产中，氧化温谱固定的情况下，预氧化时间为 60~70min 比较合适。

温度和停留时间虽然对预氧丝密度都有影响，但在实际工业生产中，温度对预氧丝密度的影响要大于停留时间。调整氧化最后温区的温度可以有效、快速地改变预氧丝密度。

1.3.1.5 氧化温度及升温速率对预氧丝皮芯结构的影响

在显微镜下观察到的预氧丝皮芯结构现象，如图 1.58 所示。

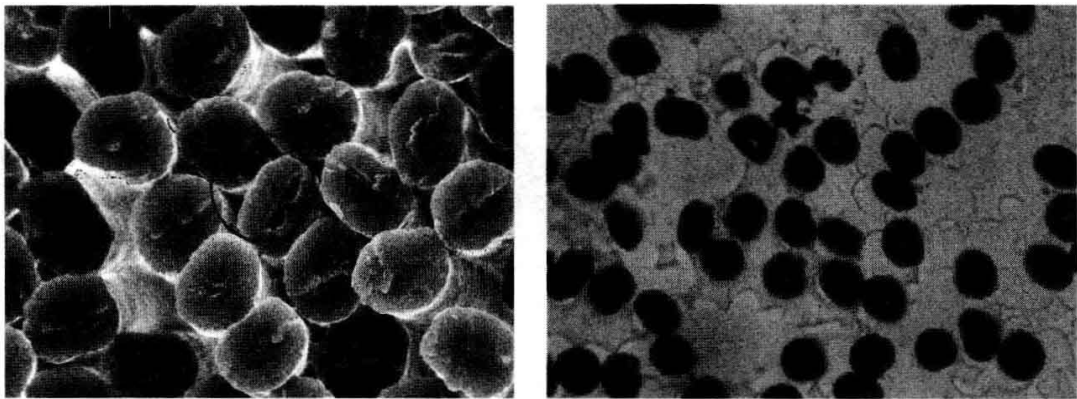


图 1.58 预氧丝皮芯结构现象

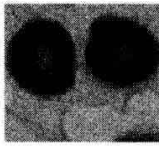
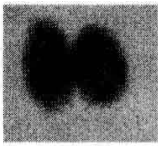
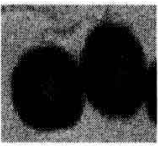
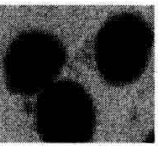
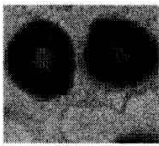
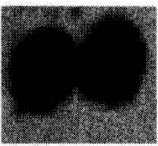
采用空气氧化的工艺路线，预氧丝均出现一定的皮芯结构现象。纤维外部变黑的皮层代表完全稳定的聚合物，而芯部则是由不稳定或部分稳定的聚合物构成。氧向纤维内部扩散的速率决定了初期皮层的厚度。已形成的皮层将阻碍氧进一步向纤维内部扩散，使氧化反应的界面移动速率降低。预氧化程度不同，就会出现不同程度的皮芯结构。其中，皮为氧化程度高、含氧量高的黑色物质，芯为氧化程度低、含氧量少的棕黄色物质。预氧化中氧扩散是先从单根纤维表面向纤维内部扩散，形成的皮芯结构会影响碳纤维的力学性能。

预氧丝的内层结构越均匀越好，皮芯差异越小越好。但内外结构一致是一种理想化状态，工业化生产中不可能用过长的时间、极低的速度去制得微观结构均匀的预氧丝，而时间过短，剧烈的反应会形成严重的皮芯结构。因而，通常采取适当的速度，以平稳的反应来制取适宜的预氧丝。

皮芯结构的形成是在温度和气氛的双重作用下形成的。在较高的温度下进行氧化时，皮芯的形成速度较快。当升温速率加快时，纤维急剧受热，氧的扩散速率加快，微观结构变化也较为明显。我们观察到的在温度、气氛、升温速率三者共同作用的皮芯结构中，断面轮廓是非圆形、边缘呈放射状的不规则形状。

表 1.31 中列出了吉林石化公司各种类型原丝预氧化形成的皮芯结构。从该表中可以看出，相同种类的原丝在不同的预氧化工艺下会形成不同的皮芯结构。适宜的预氧化工艺对控制皮芯结构形成、制备高性能碳纤维至关重要。

表 1.31 吉林石化公司各种类型原丝氧化后皮芯结构对比

原丝类型	HNO ₃ 法		DMSO 法(二元体系)		DMSO 法(三元体系)	
原丝号	1998072812003		20110425121312A		20110825193005A	
预氧化温度/℃	205~270	200~265	239~251	235~252	195~273	200~270
预氧化时间/min	125	110	50	45	70	60
预氧丝密度/g·cm ⁻³	1.3952	1.3898	1.3701	1.3612	1.3811	1.3799
皮芯结构图						

1.3.1.6 预氧化过程中的静电处理

PAN 原丝预氧化过程中产生的静电不可忽视。在预氧化初期会产生大量的静电，电荷极性相同导致单丝间产生排斥，比较薄弱的单丝会发生断裂形成

毛丝。纤维运行中毛丝直立，在经过传动辊时易缠辊，直立的毛丝在运行过程中与金属炉体接触后停留在炉体上，长期积累对氧化炉内气氛影响较大。同时，容易堵塞循环风系统，影响正常生产。预氧化过程静电大部分在反应初期产生，特别是纤维变色期静电产生大，反应后期静电较少。

产生静电的原因是由于 PAN 原丝大分子链受热，当受热温度超过玻璃化温度时，PAN 大分子产生运动，分子链发生运动或旋转，化学键的键角随分子链的运动发生变化，分子链间的摩擦产生静电。

在工业化生产中消除预氧化过程中的静电有如下措施。

- ① 在驱动辊处采用水雾喷淋。
- ② 在喂丝部位设置适当的恒温恒湿区域。
- ③ 在预氧化适当部位采用冷空气喷射，如图 1.59。

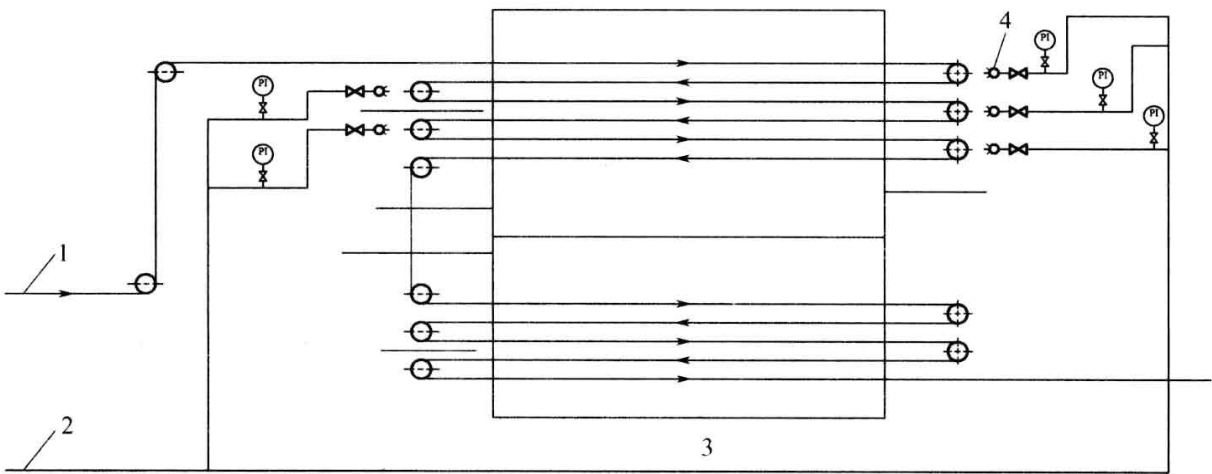


图 1.59 吉林石化公司百吨碳化装置冷空气喷射位置图

1—纤维；2—压缩空气；3—氧化炉；4—喷嘴

1.3.1.7 氧化气氛的控制

氧化气氛的控制是预氧化过程中的关键步骤。正常状态下氧化炉内热空气处于高热状态，炉内热风进行循环，部分废气的排出量与新鲜空气的补入量相当。

循环的热空气在炉体内形成等温带，由于受到炉体两端冷空气的影响，一般等温带的长度会小于炉内空间的长度。纵向等温带和横向等温带的复合形成了炉内的等温空间。温度梯度变化越小越好，等温空间越大，纤维在炉体内的氧化效果越平稳。氧化炉等温区域示意图见图 1.60。

调整风速可以保证预氧化过程的气氛受控。吉林石化公司的研究结果表明：当风速小于 $0.5\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，氧化温度波动较大，超过 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。当风速在 $0.5\sim 3\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，氧化温度平稳，精度在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。风速过小，温度波动较大，

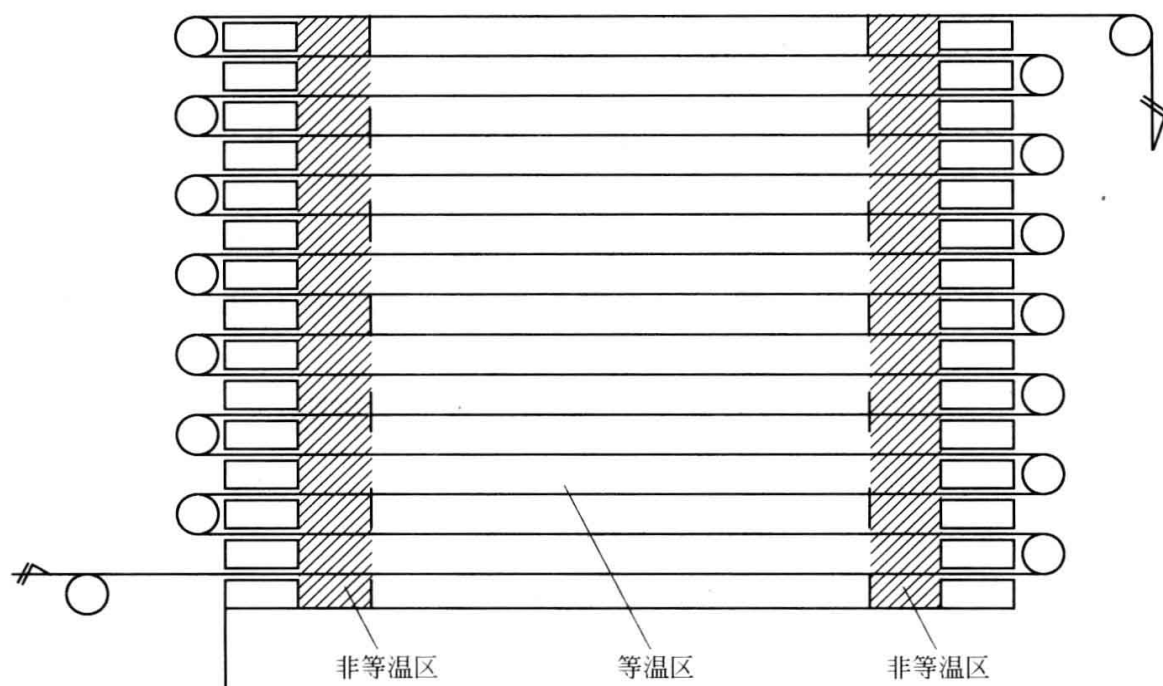


图 1.60 氧化炉等温区域示意图

风速过大，导致能耗增加、纤维容易受伤。实际运行时，风速设定在 $1 \sim 1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 为宜。

1.3.1.8 预氧化过程中牵伸对碳纤维性能的影响

牵伸和收缩是制取高性能碳纤维的主要手段和方法。牵伸可使氧化纤维、碳纤维的直径降低，力学性能提高。

在预氧化过程中，PAN 原丝线性分子链转变成较稳定的环状结构。此过程中，施加适当牵伸对纤维结构及最终碳纤维的力学性能有着重要影响。施加合适的牵伸，可提高纤维分子链的取向、改善序态规整性，从而改善碳纤维的力学性能。在无张力情况下，PAN 原丝预氧化过程中取向度降低，最终碳纤维性能受影响。在有张力负荷下进行预氧化，纤维的热收缩被抑制，甚至会伸长，这种伸长是由于非环化区的热塑性变形所致。实际操作中，牵伸不宜过大，过大会导致纤维损伤，产生断丝或毛丝，同时会造成大分子内部侧基或支链在外力的作用下强行取向，产生一定的内应力影响纤维结构的稳定。在预氧化初期（ $180 \sim 190^\circ\text{C}$ ），对于热塑性 PAN 原丝施加张力使其正牵伸 $1\% \sim 2\%$ ，以保持大分子链沿纤维轴向进行取向；在 200°C 以上时因为发生环化和交联反应，PAN 原丝的线性分子链向梯形结构转化，施加适当牵伸可以控制化学收缩。由于 PAN 原丝预氧化过程是一个自然收缩的过程，因此在预氧化过程中即使所有驱动辊的速度一样的情况下也相当于对纤维施加了适当的牵伸，而这种工艺在工业化生产中的应用是普遍的。

这里对吉林石化公司百吨碳化线采用的氧化工艺进行总结，如表 1.32 所示。装置的运行速度为 $300\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 时，通过控制第一、第二驱动速度来实现对纤维的张力控制，即通过控制前后两个驱动的速度差来实现对纤维的牵伸。若氧化过程中各工序均进行拉伸，其结果是纤维直径变细，但制得的预氧化纤维、碳纤维的断丝将增加，单丝强度虽然增加，但是复丝强度下降，结果并不理想。

表 1.32 吉林石化公司百吨线预氧化过程的牵伸条件

驱动	第一驱动 $/\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	第二驱动 $/\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	第三驱动 $/\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	第四驱动 $/\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	拉伸强度 $/\text{GPa}$
牵伸条件 1	294	300	300	300	3.63
牵伸条件 2	295.5	300	300	300	3.87
牵伸条件 3	297	300	300	300	3.76
牵伸条件 4	300	300	300	300	3.97

1.3.2 PAN 原丝的碳化

碳化是碳纤维形成的主要阶段。预氧丝在惰性气体保护下通过碳化炉，碳化温度一般为 $400 \sim 1600^\circ\text{C}$ 之间，在此温度下，预氧丝中的非碳元素如 N、H、O 等从纤维中释放。碳化温度可分为两个区域，即 700°C 以下的低温区和 $800 \sim 1600^\circ\text{C}$ 的高温区，温度不同，发生的化学反应有所区别。在低温区，分子间产生脱氢、脱水而交联，生成碳网结构，末端链分解释放出 NH_3 ，预氧化过程中未环化的一CN 也可产生分子间交联，生成 HCN 气体。在高温区，环开裂、分子间交联，生成 HCN、 N_2 ，碳网平面扩大。

1.3.2.1 低温碳化升温速率对碳纤维强度的影响

碳化升温速率也是影响碳纤维性能的关键参数。低温碳化要求升温速度要慢，我们认为此阶段的升温速率应低于 $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，升温速率太快，会导致脱氢、脱水等反应速度加快，造成纤维结构中有空隙、裂纹等缺陷产生。低温碳化升温速率与碳纤维强度的关系见图 1.61。

由图 1.61 可以看出，吉林石化公司的低温碳化升温速率慢的时候，碳纤维性能较好。

1.3.2.2 高温碳化温度对碳纤维强度的影响

高温碳化温度一般控制在 $800 \sim 1600^\circ\text{C}$ ，一般来讲随着碳化温度的升高，碳纤维的拉伸强度升高，逐渐达到最高值。当进一步提高碳化温度时，碳纤维

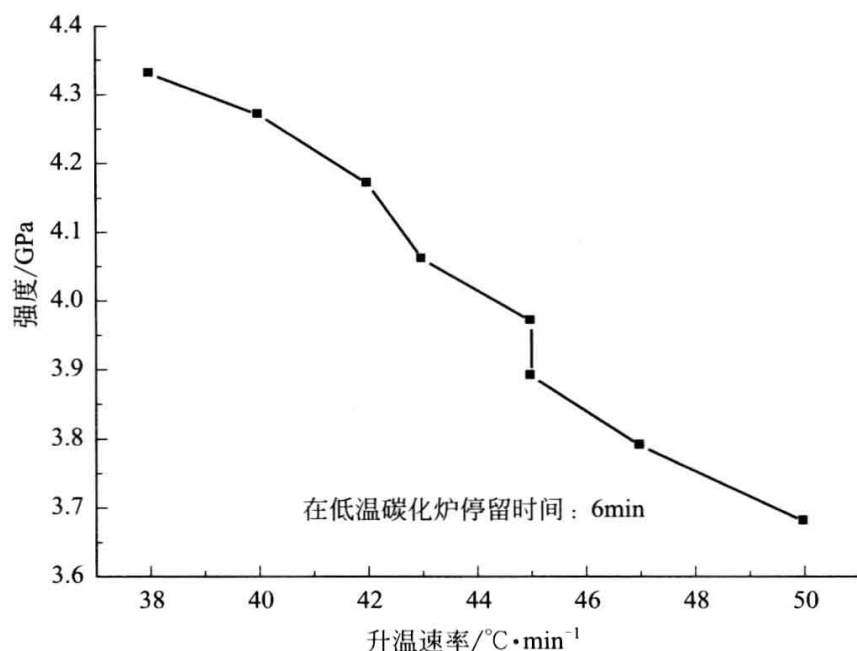


图 1.61 吉林石化公司低温碳化升温速率与碳纤维强度的关系

强度开始出现下降趋势。高温碳化温度与碳纤维强度关系曲线见图 1.62。

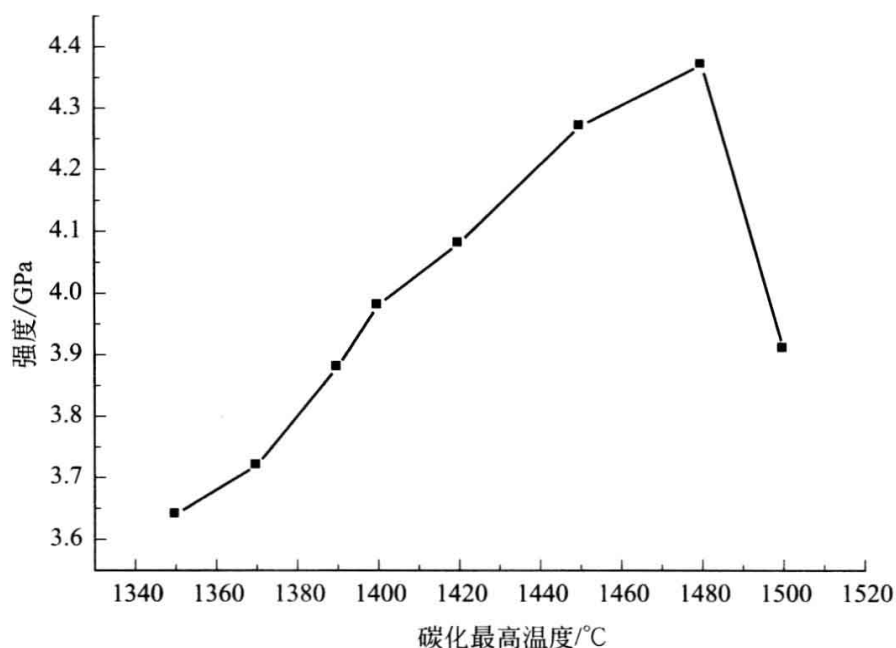


图 1.62 高温碳化温度与碳纤维强度的关系

1.3.2.3 碳化过程中牵伸对碳纤维强度的影响

在碳纤维的生产过程中，不仅预氧化要有适当的牵伸，而且在碳化时也要有一定的牵伸。经过吉林石化公司多年的摸索，认为：在碳化低温区域进行适当的收缩及在高温区域进行适当的牵伸比较有利于碳纤维性能的提高。低温碳化收缩及高温碳化牵伸对碳纤维性能影响见表 1.33、表 1.34 中的数据。

表 1.33 1989 年吉林石化公司引进的 RK 装置的碳化牵伸试验数据 (12K 原丝)

低温炉 牵伸率/%	高温炉 牵伸率/%	碳化过程 总牵伸率/%	碳纤维线密度 /mg · m ⁻¹	强度 /GPa
-4.5	1	-3.5	796.0	3.20
-2.5	1	-1.5	801.0	3.64
-2.2	1	-1.2	799.0	3.47
-1.0	1	0.0	798.0	3.15
0.5	1	1.5	802.0	3.06
3.0	1	4.0	803.0	3.08

表 1.34 2010 年吉林石化公司百吨碳化装置的碳化牵伸实验数据 (6K 原丝)

低温炉 牵伸率/%	高温炉 牵伸率/%	碳化过程 总牵伸率/%	碳纤维线密度 /mg · m ⁻¹	强度 /GPa
-4.5	1	-3.5	396.0	3.83
-2.5	1	-1.5	401.0	4.01
-2.2	1	-1.2	399.0	3.97
-1.0	1	0.0	398.0	3.65
0.5	1	1.5	402.0	3.36
3.0	1	4.0	397.0	3.38

通过我们的研究,低温碳化阶段一般给予 2%~3%的收缩,高温碳化一般给予 1%的牵伸比较适合碳纤维的生产。

1.3.2.4 最佳碳化停留时间

为确定碳纤维工业化生产中最佳的碳化停留时间范围,吉林石化公司在研发过程中进行了大量的实验研究。表 1.35 中数据是在 5t · a⁻¹ 碳化线进行试验得到的研究结果。从表 1.35 中可以看出,在 13~40s 的碳化时间范围内,碳纤维的强度达到了 3.0GPa 以上。在 24~28s 的碳化时间范围内,碳纤维强度最高。由此认为,最佳的碳化时间是 24~28s。

表 1.35 5t · a⁻¹ 碳化线碳化时间统计表

运行速度/m · h ⁻¹	强度/GPa	碳化时间/s
45	3.35	40.0
55	3.36	32.7
65	3.92	27.7
75	3.72	24.0
85	3.22	21.2
100	3.11	18.0
135	3.09	13.2

1.3.2.5 高温碳化过程的补强方法

无论是原丝还是预氧丝，表面都会有凸凹、裂纹、孔洞等缺陷存在，采用适当的补强手段可以弥合部分缺陷，从而提高碳纤维拉伸强度。

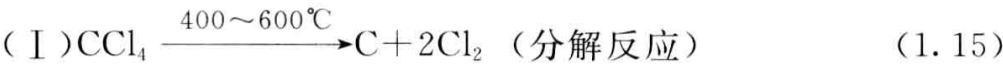
常用的补强剂有：氯代烷、正庚烷、芳烃等，补强的效果排序如下：氯代烷 \geq 正庚烷 \geq 芳烃。

最常用的补强剂是四氯化碳（ CCl_4 ）。2003~2005 年，吉林石化公司做了许多碳纤维补强方面的研究。有单独采用 CCl_4 和 CCl_4 与正庚烷混合补强两种方式。 CCl_4 和正庚烷按照 0.47 : 0.53 的比例混合后，液体的密度为 $1.112\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。采用此种补强方法后，碳纤维的拉伸强度提高 5%~8%。不同补强剂对碳纤维性能的影响效果见表 1.36。

表 1.36 吉林石化公司碳纤维补强实验结果对比

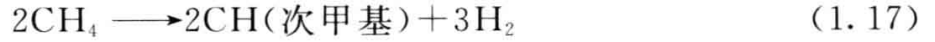
编 号	补强剂 CCl_4		
	补强前强度/GPa	补强后强度/GPa	提高率/%
T200310040100011	3.23	3.43	6.19
T200310050110011	3.45	3.73	8.12
T200310060110011	3.38	3.58	5.92
T200310070110011	3.75	3.94	5.07
T200310080110011	3.91	4.21	7.67
T200310090110011	3.69	3.89	5.42
T200406250160015	3.74	3.94	5.35
T200406260160015	3.88	4.01	3.35
T200406270160015	3.53	3.62	2.55
T200406280160015	3.78	3.83	1.32
T200406290160015	3.39	3.59	5.90
T200406300160015	3.29	3.49	6.08
补强剂 CCl_4 : 正庚烷=0.47 : 0.53			
T200503120081520	3.45	3.64	5.51
T200503130081520	3.35	3.5	4.48
T200503140081520	3.08	3.25	5.52
T200503150081520	3.48	3.62	4.02
T200503160081520	3.35	3.58	6.87

下面以 CCl_4 为例来说明补强提高碳纤维拉伸强度的机理：

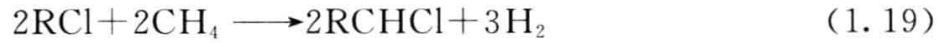




废气中的 CH_4 部分分解 (III):



甲烷和次甲基对氯化纤维进行置换 (IV):



以上转换反应使碳纤维表面上增加了碳, 弥补了碳纤维表面上的部分缺陷, 从而提高了碳纤维的拉伸强度。从 I 到 IV 是一个循环, 每循环一次, 碳纤维得到一次补强。循环次数少, 效果差, 循环次数过多, 碳纤维变脆, 也会影响补强效果。所以, 补强也要适当。需强调的是, 在补强时, 补强剂的使用量不能过大, 否则, 在补强过程中会冒黑烟, 污染环境。

目前, 在吉林石化公司碳化生产过程中, 已经不采用上述化学补强的方法。因为该方法虽然能在一定程度上提高碳纤维的性能, 但是在工业化生产装置内会造成现场的二次污染, 同时补强剂对设备有较大的腐蚀。

1.3.2.6 PAN 原丝在碳化过程中的物理及化学变化

表 1.37、表 1.38 分别列出了碳纤维物性与结构的关系及改进碳纤维性能的关键因素。

表 1.37 碳纤维物理性能与结构的关系

物 性	构造特性因素
拉伸强度	各种缺陷、取向性
拉伸模量	取向性、结晶尺寸
压缩强度	结晶组织交织
高强度、高弹性模量	组织细小、高取向性
热导率	高结晶化、高取向性
加工性	提高分纤性(防止熔并, 加表面处理剂)
电极容量	正极: 同心圆结构; 负极: 特定无定形结构

表 1.38 改进碳纤维性能的关键因素

结构因素			主要工艺参数
基本结构	微晶取向		原丝: 聚合物组分、适度牵伸、高密度、高致密性、防止粘连 预氧化过程: 均匀性、适度牵伸、稳定化速率 碳化过程: 升温速率、处理气氛
	微晶含量		
	均匀性		
结构缺陷	内部缺陷	微孔、杂质、不均匀性、化学变化	
	表面缺陷	裂纹、黏附	

从以上两个表可以看出影响碳纤维物理性能的主要因素是材料的结晶度、取向度和材料本身的杂质。因此在碳化过程中要保持材料本身性能不受到损失。

PAN 原丝在低温碳化时主要进行交联及环化，释放出 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 、 H_2 、 CH_4 等小分子；在高温碳化时，进一步交联，各元素重组，同时放出 N_2 、 HCN 等，碳得以富集，最终生产出高质量的碳纤维。图 1.63 是碳化过程中在不同温度下发生的各种化学反应。

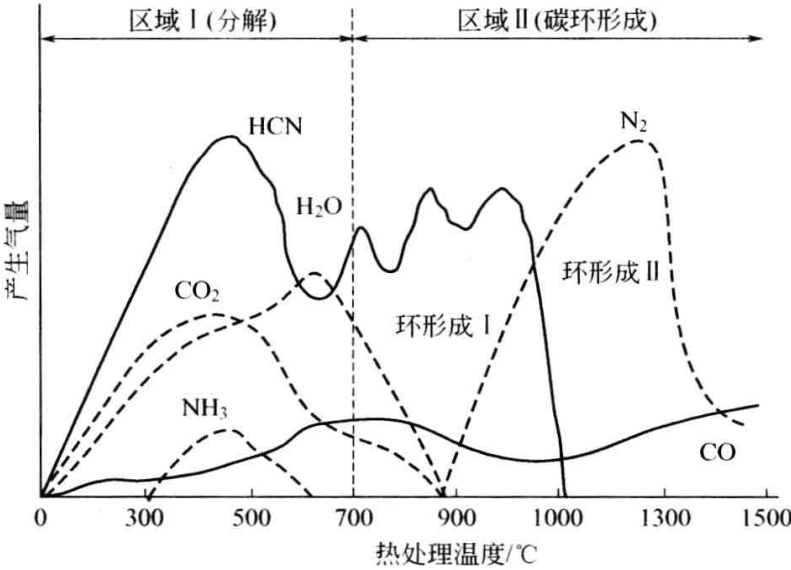


图 1.63 碳化过程不同温度下发生的各种化学反应

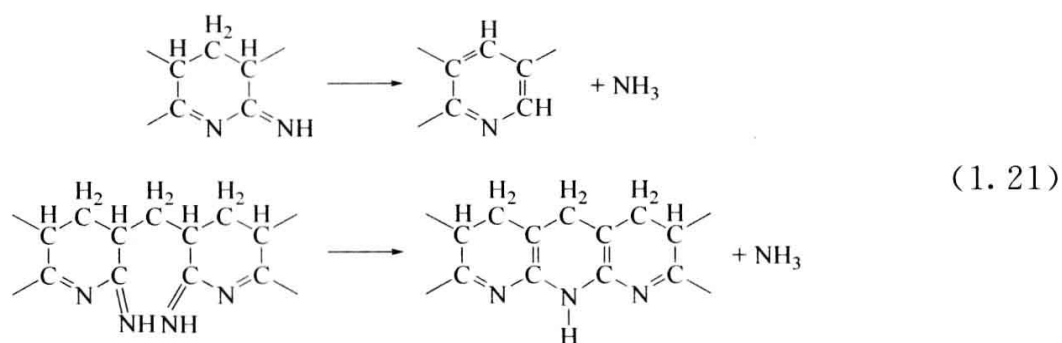
在吉林石化公司碳纤维生产过程中验证了图 1.63 所示的反应机理。其中，700℃ 是碳化的敏感温度，是低温碳化和高温碳化的分界温度。在工艺设计上也要重视这点。从图上可以看出，700℃ 之前的低温碳化阶段，纤维有 30%~40%（质量分数）的失重，取向度显著降低，是组成和结构发生较大变化的温区。700℃ 以后，释放气体主要是缩合副产物 HCN 和 N_2 ，六角碳网平面得到迅速成长，取向度得到提高，最终生成乱层石墨结构。

在碳化过程中发生的主要化学反应如下。

(1) 氨 (NH_3) 的释放

氨 (NH_3) 的释放是端基亚氨基脱除和失活的结果。在预氧化过程中，亚氨基是环化过程中传质的结构基元，一旦以 NH_3 释放就意味着失活而芳构化反应停止。

代表性的反应如下：



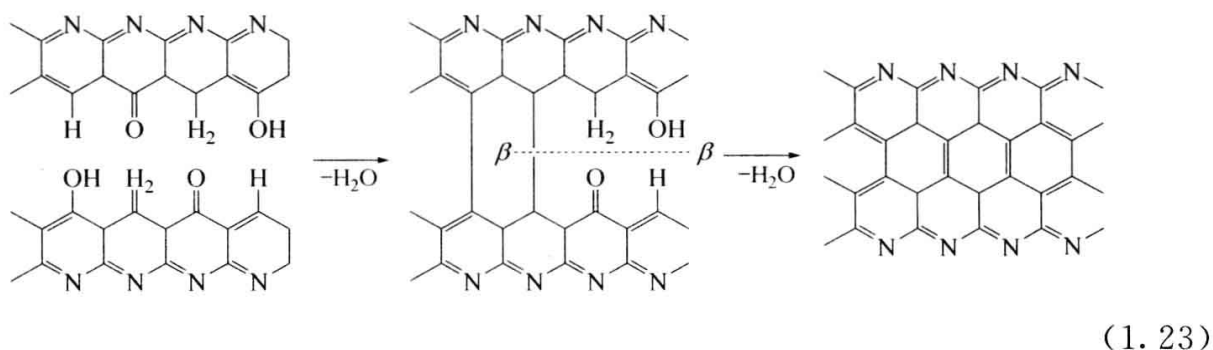
氨的产生也可能在低温碳化炉的热解气氛中发生二次反应，即：



从图 1.63 可看出，氨的释放温度为 300~600℃，也就是说在碳化的实际生产中氨的释放主要集中在低温碳化炉。

(2) 水的脱除

从图 1.63 可看出，在 700℃ 之前，释放出相当量的水。主要是含氧基团发生分子间缩聚反应所致，反应式如下所示：



在实际生产中水分的释放也主要集中在低温碳化炉。

(3) CO 和 CO₂ 的释放

碳化过程释放出的 CO 和 CO₂ 与热解反应有关，即未被结合到梯形结构中的含氧基团被热解，热解反应如下：

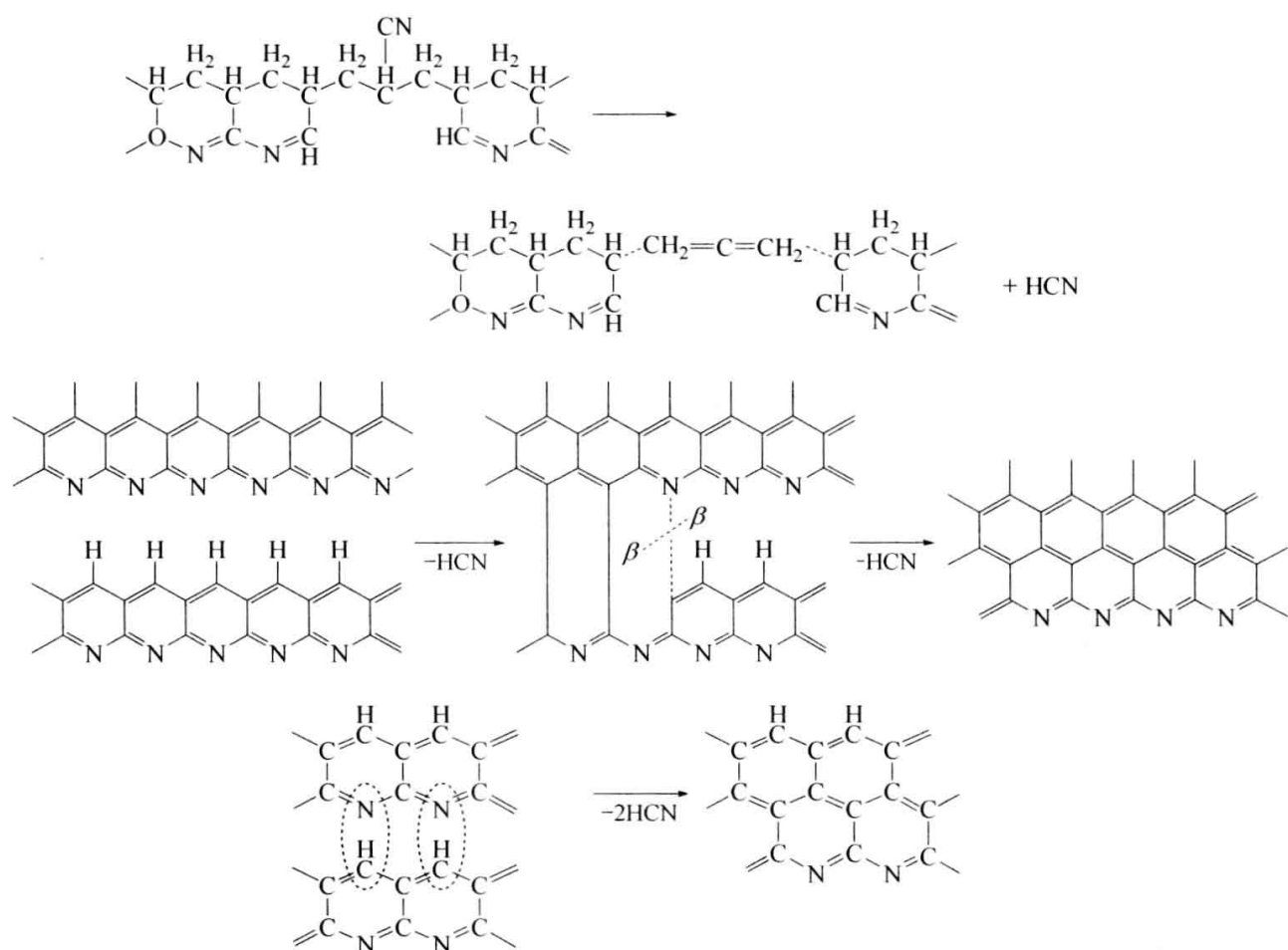


从图 1.63 可看出，CO₂ 主要在 900℃ 以前释放，而 CO 的释放伴随着整个碳化过程。

(4) HCN 的释放

在 1000℃ 之前，HCN 释放有两个高峰，一个是在 300~500℃ 之间，另一个在 700~1000℃ 之间。前者是未进入梯形结构的氰基进行热解反应释放出 HCN，后者是小芳构化之间发生缩聚生成的副产物。

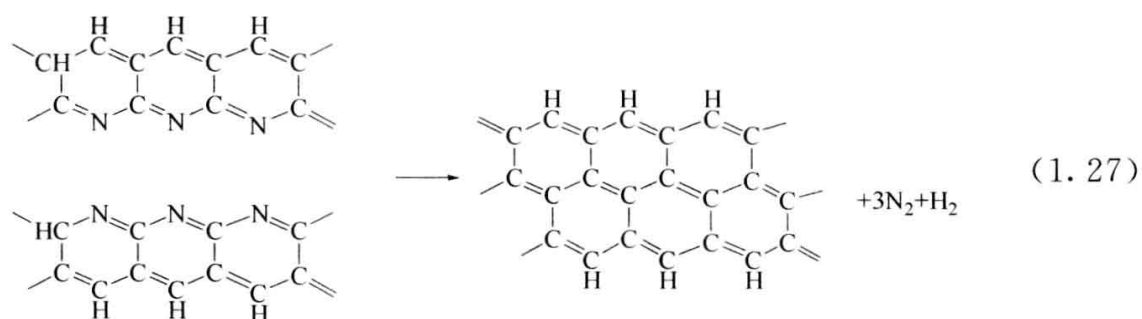
具有代表性的反应如下：



(5) N_2 的释放

在 PAN 原丝中含氮量约为 20%，转化为预氧丝后含氮量仍保持在 20% 左右。在碳化过程中，1000℃ 之前氮以 NH_3 和 HCN 脱除，使含氮量大幅度下降。释放 NH_3 分子，只是含氮量减少，不影响含碳量。但是，脱除一个 HCN 分子，不仅含氮量减少，同时含碳量也随之减少，使碳化收率也随之减少。因此，从碳化收率的角度来分析，希望氮以 NH_3 脱除为好。氮的脱除第三种形式是 N_2 ，在 900~1300℃ 是脱氮高峰区。

典型的反应式如下：



综上所述，在碳化过程中主要发生了热解反应、小芳构化分子之间的交联

反应和缩聚反应。同时，伴随着非碳元素 O、H、N 的逸走，使碳元素富集，生成六角碳网平面，最终生成碳纤维的乱层石墨结构。在这一结构转化过程中，最为重要的是主链上的 C=C 和吡啶环、萘啶环、吡啶环中的 C=C、C=N 双键的热断裂温度远大于侧基、侧链和含氧官能团的热断裂温度，因而使芳构化环状结构得到保留和增长，直到生成六角碳网平面。

从上述碳化的反应式还可以看出，预氧丝中结合的氧以 H_2O 、CO 和 CO_2 脱除，每释放一个 CO 或 CO_2 都带走一个碳原子，影响到碳化收率。因此要在预氧化过程中严格控制结合的氧含量，一般以 8%~10% 为宜。如果结合的氧含量大于 10%，不仅影响到碳化收率，而且影响到碳纤维的密度和力学性能，尤其影响到碳纤维的拉伸强度。这也就是说，PAN 原丝在预氧化过程中结合的氧要在碳化阶段全部排除掉，含氧结构只是结构转化的中间体。

碳化过程中氮以 NH_3 、HCN 和 N_2 三种形式释放。抑制 HCN 释放量有利于提高碳化收率和碳纤维的力学性能，这要从 PAN 原丝中氰基的总取向和预氧化过程中芳构化指数来考虑；对于高温区释放出的缩聚副产物 N_2 将直接影响碳纤维的空隙率和拉伸强度。因为 N_2 的逸走，不仅残留下孔隙，而且逸走通道也会残留下气孔，这将导致碳纤维的拉伸强度下降。

1.3.2.7 碳化过程气氛控制

低温碳化工工艺废气含有易燃可冷凝气体，这些气体应该排到废气处理区进行焚烧处理。否则，它们会在管道内冷凝，在可燃条件下可能导致火灾爆炸。

低温碳化过程是结构进一步完善的过程，此过程中排放出大量的废气。根据实践经验，低温碳化时温谱是逐渐升高的，也意味着纤维在低温炉中每一个温区都在连续反应和连续地释放出气体。如果反应释放出的废气不能及时排出，在低温段就会形成焦油，积聚在炉口附近，滴落在纤维上，并随纤维一起进入高温炉。由于焦油的燃烧造成纤维的烧断，形成断丝。而黏结在炉壁上的焦油易黏结靠近侧壁的纤维，造成毛丝和断丝。

如果废气处在高温区，则有可能发生裂解形成沉积，污染纤维，影响碳纤维的性能。要避免废气沿低温段向高温段流动，且排放点不能设置在高温段。

反应过程中可以清楚地观察到纤维上释放的黑烟。如果低温炉黑烟释放量大，充满整个炉腔，说明炉体温度控制较高，碳化反应剧烈，废气产生量过大。如果低温炉废气释放量相对较少，而高温炉烟较大，说明高温炉反应程度过快，低温炉反应不够，应适当提高低温炉的温度。

如果低温炉中的高温区烟少，炉膛呈现低暗的状态，说明低温炉中的低温区和高温区温度的控制不好，应该查找温度控制方面的问题。

正常情况下，低温炉及高温炉纤维表面废气量排出均匀，炉膛内的黑烟及时排出。

1.3.2.8 高低温碳化工工艺确定原则

根据图 1.63 中描述的碳化过程中的各组分变化情况，结合吉林石化公司碳化研究结果，在低温碳化阶段应采用适合的温谱，低温碳化炉分区设定，一般为 5~7 个温区，最高温度一般不超过 700℃。根据图 1.63，氨的集中放热温度在 300~600℃，HCN 的释放集中在 300~500℃。原丝油剂的热分解温度为 400~500℃。结合工艺温度设计，其废气排放点应该设置在 300~500℃ 之间。

高温和低温碳化的分界点一般在 700℃，700℃ 以前为低温碳化区域，700℃ 以后为高温碳化区域。高温炉通常采用分区设定，一般为 3~8 个温区，废气排放一般设置在 1000~1200℃ 之间，可根据所生产碳纤维的类型确定适宜的碳化温谱。

1.3.2.9 高温碳化炉的开车步骤

通常，石墨材质的高温碳化炉在安装结束后，要采用压缩空气对炉体进行试漏。用肥皂水或检漏液进行测试漏点。所有漏点消除后，慢慢将氮气引入到系统中，用氮气将炉内的空气吹出。监测排出气体中的含氧量和露点，如果含氧量小于 $20\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、露点在 -40℃ 以下，则炉体内部置换合格，可以开车。

在置换结束后，高温炉可以送电开车。开车初始温度一般设定为 90℃，保持 4h，升温过程中要连续监测排出气体的露点和氧含量。由于保温材料和石墨材料中吸附了一定量的氧和水，此时露点和氧含量会有所升高，如果排出气体露点在 -20℃ 以下，可以以每小时 50℃ 的速率将温度升高到 200℃ 并保持 8h。如果气体露点仍在 -20℃ 以下，可以继续以每小时 50℃ 的速率将温度升高到 400℃ 并保持 8h。

在保持大约 400℃ 一段时间后，露点开始慢慢下降。露点确定低于 -20℃ 或更低的水平，则可升温开车。如果露点超过 -20℃，则适当降低温度（一般降低 5℃ 或 10℃），直至达到合格的露点要求。

如果确定气体露点在 -20℃ 以下，即可按照设定的升温程序升温开车。

1.3.3 PAN 原丝预氧化及碳化过程中的张力变化

PAN 原丝在预氧化及碳化过程中各个工序张力变化是比较明显的。表 1.39 列出了吉林石化公司碳化生产工序中的张力变化情况。

表 1.39 吉林石化公司碳化各工序的张力变化情况统计

规格	纤维张力	退丝纱架	氧化	低温碳化	高温碳化	后处理	络筒
12K	最大/cN	1000	1850	600	2050	1700	550
	最小/cN	200	1500	450	1750	1400	400
6K	最大/cN	500	900	300	1000	900	300
	最小/cN	150	700	170	750	600	200
3K	最大/cN	300	500	150	500	450	150
	最小/cN	100	200	100	300	300	100

吉林石化公司根据以上张力变化情况，计算并设计出碳纤维装置的各种驱动结构形式，如表 1.40。

表 1.40 碳纤维过程中各工序的驱动结构形式

纤维位置	驱动结构形式	纤维位置	驱动结构形式
喂丝	S 形挤压驱动	高温碳化	多辊组合驱动
氧化	Ω 形挤压驱动	后部处理	多辊组合驱动
低温碳化	多辊组合驱动		

1.3.4 碳纤维灰分的产生及控制方法

在碳纤维的生产过程中，由于原丝上油含量及油剂类型的不同会导致碳纤维灰分含量不同。灰分对碳纤维在某些领域的应用有一定的影响。吉林石化公司通过开展原丝上油工艺与碳化工艺匹配，在保证原丝及碳纤维性能的基础上，进行了降低碳纤维灰分的攻关。通过多次实验摸索，最终确定了碳化预浸上油的新工艺，降低了碳纤维的灰分，使碳纤维灰分指标由原来的 1.0% 下降到目前的 0.25% 以下。不同上油工艺及不同油剂类型对原丝及碳纤维灰分的影响见表 1.41。

表 1.41 改变工艺后的灰分指标

油剂种类	原丝灰分/%	碳纤维灰分/%	试验时间
含硅油剂(一步上油)	1.05	0.684~0.991	2007.1
含硅油剂和无硅油剂混合 1(一步上油)	1.16	0.954	2007.3
含硅油剂和无硅油剂混合 2(一步上油)	1.5	1.02	2007.8
含硅油剂和无硅油剂混合 3(一步上油)	1.7	0.9	2007.8
含硅油剂和无硅油剂混合 4(两步上油)	0.8~1.5	0.66~0.92	2007.9
含硅油剂和无硅油剂混合 5(两步上油结合预浸上油)	1.0~1.5	0.3~0.5	2007.10
含硅油剂和无硅油剂混合 6(一步上油结合预浸上油)	0.6~0.8	≤ 0.2	2007.10

1.4 碳纤维表面处理

碳纤维作为一种高强度、高模量的材料，可以与多种基体材料复合制成复合材料。当外力施加在碳纤维复合材料上时，应力会通过基体材料在碳纤维丝束之间传导。碳纤维本身的表面光滑，比表面积小（一般 $<1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ），表面能低，从而导致纤维和树脂之间的结合力弱，复合材料的层间剪切强度（ILSS，下同）明显偏低，达不到使用要求。通常的做法是通过对纤维的表面进行处理，以提高纤维和树脂之间的结合力。未经表面处理的碳纤维，单向复合材料（UD-CFRP）的 ILSS 仅为 $50\sim 70\text{MPa}$ ，而对于能够满足实际应用的碳纤维复合材料，其 ILSS 要求大于 85MPa 。碳纤维经表面处理后，ILSS 可提高到 90MPa 以上，充分发挥了碳纤维的增强效果。但是如果结合力过大，会造成复合材料韧性降低。因此，对纤维进行适当的表面处理可以有效地提高复合材料的性能，表面处理程度过大或过小对最终的复合材料的性能均有较大的影响。

碳纤维的表面处理通常是在碳纤维生产过程中连续进行。在选择表面处理的方式时，要考虑到表面处理的时间、可操作性、成本和纤维失重等因素。如果采用湿法处理方式，还应考虑纤维处理后的清洗和干燥工序。碳纤维表面处理方法很多，如空气或臭氧氧化法、液相氧化、阳极电解氧化法、 γ 射线辐照接枝、等离子体处理法、气液双效处理法、气相沉积处理法、硅氧烷等偶联剂涂层法等。其中，气相法（主要为空气氧化法）工艺最简单，能耗较低，但操作弹性太小，氧化反应不易控制，氧化过头会导致碳纤维的拉伸强度大幅度下降，因而在线配套使用的较少；气液双效法（GLBE）是指先用液相涂层、后用气相氧化，使碳纤维的自身拉伸强度和复合材料的层间剪切强度得到提高。目前，与碳纤维生产线在线配套使用的成熟方法主要是阳极电解氧化法。日本东丽公司、英国原 RK 公司、德国 SGL 公司、我国台塑公司以及我国大陆几乎所有的碳纤维生产厂均采用此法。阳极电解氧化法，其特点是氧化反应缓和，易于控制，处理效果较好。此外，随着科技的不断进步，等离子法将成为碳纤维表面处理方法的发展趋势。

1.4.1 阳极电解氧化法

阳极电解氧化法也叫电化学氧化法，这种表面处理的方法已在碳纤维工业生产中得到了普遍的应用。基本流程如图 1.64 所示。

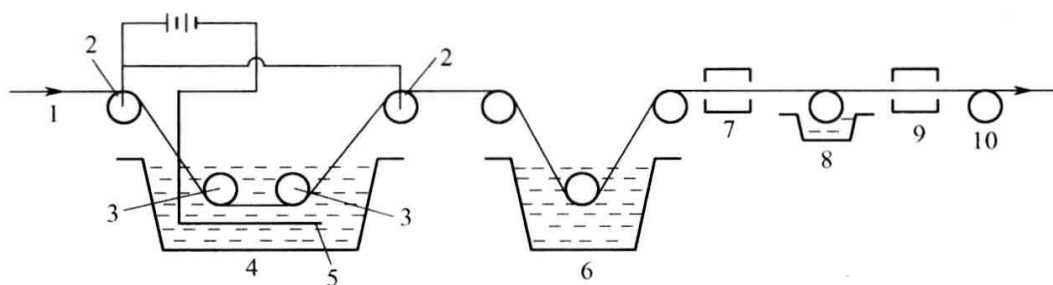


图 1.64 阳极电解氧化的工艺流程示意图

1—碳纤维；2—导电辊；3—绝缘导辊；4—电解槽；5—阴极板；
6—水洗槽；7—烘干槽；8—上胶槽；9—干燥炉；10—收丝辊

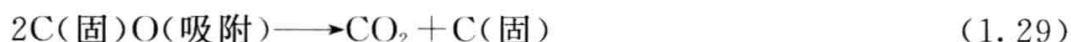
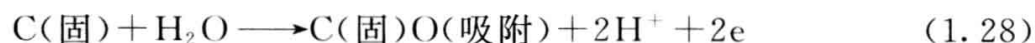
该方法以碳纤维作为阳极，阴极可以用石墨板、铜板、镍板、白钢板或者铂板。电解质可以选用无机酸、有机酸、碱或者盐类，无机酸如硝酸、硫酸、磷酸等；有机酸如甲酸、草酸等；碱类如氢氧化钠等；盐类如碳酸氢铵等。在直流电场作用下对纤维表面进行处理，适当增大纤维表面极性和粗糙度，从而达到改善复合材料界面性能的目的。但是，它属于液相氧化，氧化处理后残留电解质的清洗和干燥十分烦琐。

1.4.1.1 阳极电解氧化原理

碳纤维在电解槽中经电解氧化时，电解质中含氧阴离子在电场作用下向阳极移动，并在其表面放电而生成单质氧来进行氧化反应，生成含氧官能团，如羟基、羧基、酮基、羰基等，但碳纤维也会受到一定程度的刻蚀，在不同的电解质中氧化和刻蚀的程度也不同。

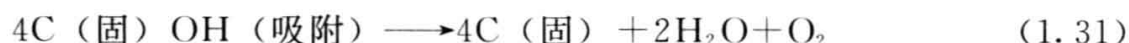
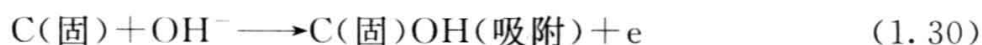
如果电解质属于酸性，水电解生成的氧原子被碳纤维表面的不饱和碳原子吸附，并与相邻吸附氧的碳原子相互作用而产生二氧化碳，从而使石墨微晶被刻蚀，边缘的活性碳原子数目增加，进而生成含氧官能团，使碳纤维表面极性官能团的数目增加。

其反应为：



如果电解质属于碱性，氢氧根离子被碳纤维表面的活性碳原子吸附，并与相邻吸附氢氧根的碳原子相互作用而生成氧原子，同时生成更多的活性碳原子，增加了碳纤维的表面活性。

其反应如下：



使用 NaOH 作为碱性电解质有利于 ILSS 的提高，但是电解氧化处理后纤维间和纤维表面残留的钠不易洗干净。因此，实际使用中一般选用 NH_4HCO_3 。

由上述在酸碱电解质中的反应机理可见，在酸性介质中电解氧化碳纤维，其表面会生成含氧官能团但同时被刻蚀，氧化的效果虽比较显著，但也降低了碳纤维的力学性能（拉伸强度下降）。因此，在处理时间上应短些。在碱性介质中处理碳纤维，其表面会生成较多的活性碳原子，电解氧化的反应比较缓和，相比酸性介质的电解处理时间要长。工业化生产使用碱性介质时，一般可以通过使用多级表面处理的工艺来提高碳纤维表面处理效果。

1.4.1.2 阳极电解氧化生产工艺控制

(1) 电解液浓度的控制

阳极电解氧化碳纤维要求电解液具有一定的导电性，水中电解质的浓度必须足以保证发生电解反应。纯水的导电性很弱，通过加入电解质使导电性加强，电解液的浓度越大，其导电性越强，但电解液浓度高，则会腐蚀设备，给后续废液的处理和碳纤维的清洗带来困难。因此，电解液的浓度控制一定要适当，只要导电性满足要求即可。导电性是通过电解液的电导率来表征，在碳纤维进行表面处理时电导率控制在 $10\sim 50\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。同时，电解质的浓度要保持恒定，在电解过程中要通过补充新的电解液以维持电解液的消耗。

(2) 电流大小的控制

碳纤维表面处理的效果与电解槽中纤维表面的电荷量成正比。在电解时，单位时间内作用在碳纤维上的电荷量即为电流。因此，电流的控制要考虑碳纤维在电解时的运行速度和碳纤维的丝束量。纤维运行速度快，电解需要的电流大；碳纤维的丝束量大，电解需要的电流也大。

(3) 表面处理极间距的控制

以碳酸氢铵作为电解质的阳极氧化表面处理装置极间距一般控制在 $30\sim 40\text{mm}$ 。吉林石化公司引进的 RK 百吨碳化线的表面处理极间距为 38mm ，纤维经处理后 ILSS 达到了 85MPa ，吉林石化公司百吨碳化线的表面处理极间距为 30mm ，纤维经处理后 ILSS 达到了 110MPa 。表面处理的效果可以通过观察 O_2 在纤维表面以气泡形式释放的多少来鉴别。

1.4.2 阳极电解氧化法的表面处理装置

1.4.2.1 表面处理装置的组成

吉林石化公司百吨碳化生产线的表面处理装置设置在高温碳化炉后。该装

置主要包括：电解液配制釜、电解液计量槽、电解液加料泵、电解液循环槽、电解液循环泵、电解槽、水洗槽等。图 1.65 是阳极电解氧化法的表面处理系统流程图。

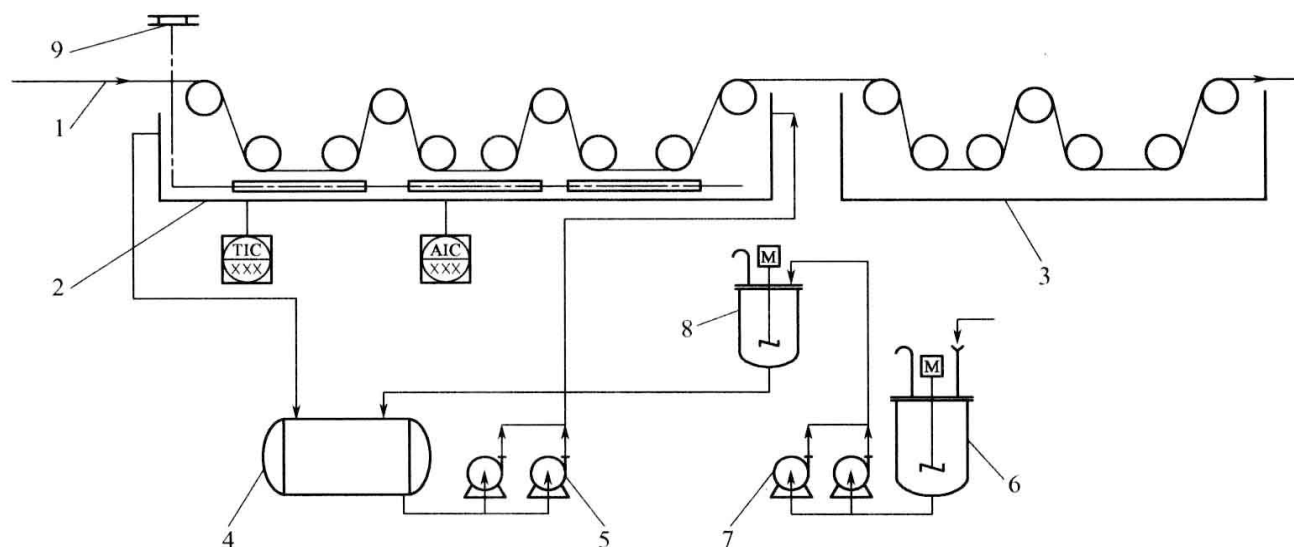


图 1.65 吉林石化公司百吨碳纤维生产线表面处理系统流程图

1—纤维；2—电解槽；3—水洗槽；4—电解液循环槽；5—循环泵；

6—配制釜；7—加料泵；8—计量槽；9—电极

1.4.2.2 表面处理装置的主要设备

(1) 电解液配制釜及计量槽

配制釜和计量槽分别由釜体、搅拌传动装置、电加热器和液面计、温度传感器等组成。在配制釜中将固体碳酸氢铵按一定比例溶解于水中，加热并搅拌混合，使固体碳酸氢铵充分溶解，配制成浓度为 3%~15% 的碳酸氢铵溶液，作为碳纤维的表面处理介质。配制好的碳酸氢铵溶液用电解液加料泵输送至电解液计量槽，由电动调节阀控制，作为循环槽的补充用液。电解液配制釜与电解液计量槽容积、结构和配制等均完全一致，可根据工艺要求灵活采用。

(2) 电解槽及循环槽

电解槽是表面处理系统中最重要的设备。电解液循环槽置于电解槽下部，其作用是为电解槽提供和补充合适温度及浓度的清洁电解液。

① 电解槽 在多年的研究开发工作中，吉林石化公司已成功开发出碳纤维表面处理工艺及装备。其电解槽槽体主要材料为不锈钢，电解槽采用多路补液、多路溢流的方式实现电解液的循环，以达到电解液浓度一致的要求。电解槽包括槽体、变压整流系统（包括直流稳压电源、电刷、阴极板）、电加热板、温度控制及温度显示部分、液位报警、石墨辊和压丝辊、风幕及排风罩等。电

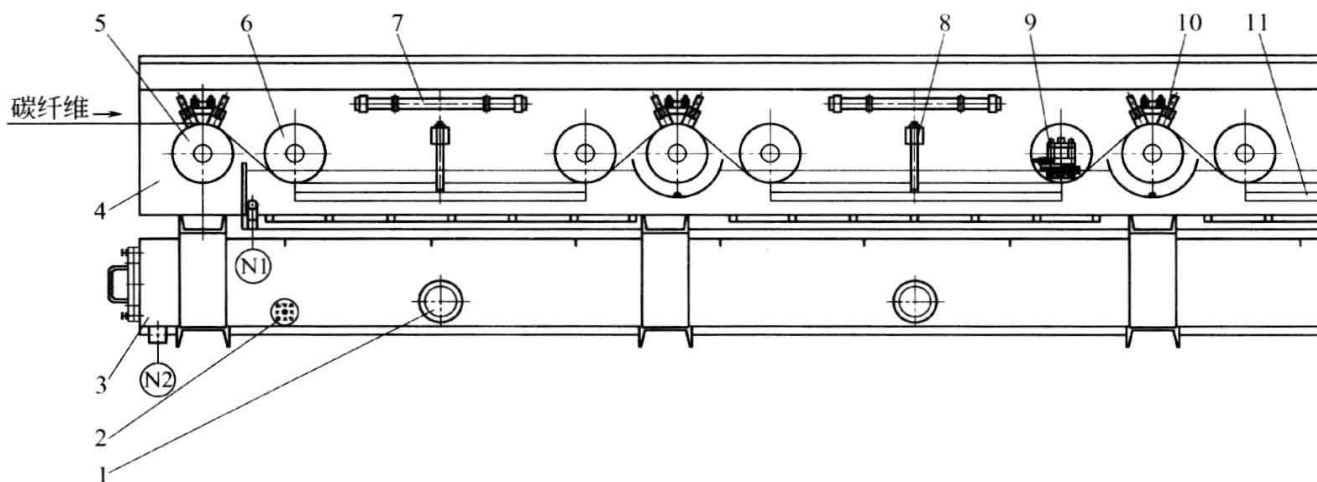


图 1.66 表面处理电解槽及循环槽局部示意图

- 1—加热器；2—加热器端子；3—电解液循环槽；4—电解槽；
5—送丝辊；6—压丝辊；7—槽内照明；8—阴极板接线柱；
9—内置电机；10—阳极电刷；11—阴极板

解槽内配有照明灯，槽体右端设有照明灯开关。电解槽上部设有上盖，可单个打开，全部打开后可推至一侧，方便操作。

变压整流系统的工作原理是通过直流稳压电源将输入的交流电源经预稳压电路进行初步交流稳压后，由主工作变压器隔离整流变换成直流电源，再经过控制电路和单片微处理控制器的智能控制对线性调整元件进行精细调节，使之输出高精度的直流电源。电源变压器及整流是将 220V/380V 的交流电变换成所需的直流电。

电解槽的加热采用间接加热，在槽底装有 220V 的电加热器板，均布在槽底。电加热器板的温度显示和控制通过安装在槽内的 PT100 型温度传感器引入 DCS，分组显示并控制。

如图 1.66 所示，电解槽内装有多组辊筒，每个辊筒均装有 2 组内置电机，作为主动辊筒按各自的功能和设定的转向进行旋转。其中有部分辊筒用优质石墨制成，称为石墨辊，作为电解的阳极，通过电刷接直流稳压电源（+）极，导入阳极电。另外用不锈钢制成的辊筒，称为压丝辊，用来将碳丝压（浸）入电解液中。在槽底碳纤维的下部，装有石墨板，称为阴极板，作为电解的阴极接直流稳压电源（-）极，导入阴极电。碳纤维经过石墨辊后带正电，在压丝辊的引导下，碳纤维通过带负电的石墨板上方，使其的表面得到处理。纤维与阴极板的距离通过阴极板托架可以上下调整。

② 循环槽 循环槽由槽体、加热器、现场液位计、液位变送器和温度传感器等组成。循环槽槽体由不锈钢制成。槽内装有电加热器，其加热温度通过

装在槽内的 PT100 温度传感器恒温控制，保证其温度略高于电解槽介质温度。循环槽设有现场液面计，还装有液位变送器，引入 DCS 进行液位控制。当液位低于控制液位时，开启调节阀，将计量槽内介质补入循环槽。当液位高于加热器上表面时，加热器开始加热，当液位低于加热器上表面时，加热器停止加热。

(3) 水洗槽

吉林石化公司自主开发的碳纤维表面处理工艺及装备中的水洗槽采用多级水洗方式，水洗水与纤维的运行方向相反，并采用逆流补水的方式，以达到去除纤维上电解液的目的。

水洗槽示意如图 1.67 所示。水洗槽内介质为脱盐水，分多级逆流水洗（水流方向与纤维运行方向相反）。水洗槽内装有不锈钢辊，辊筒装有内置电机。作为主动辊筒按各自的功能和设定的转向进行旋转。其中有导入丝辊，将丝导入各级槽中，另外有压丝辊，将碳丝浸入脱盐水中。水洗后，可采用测量洗涤水电导率的方式来判定是否洗干净，也可直接测量碳纤维本身残留的电解质的浓度来判定是否洗干净。

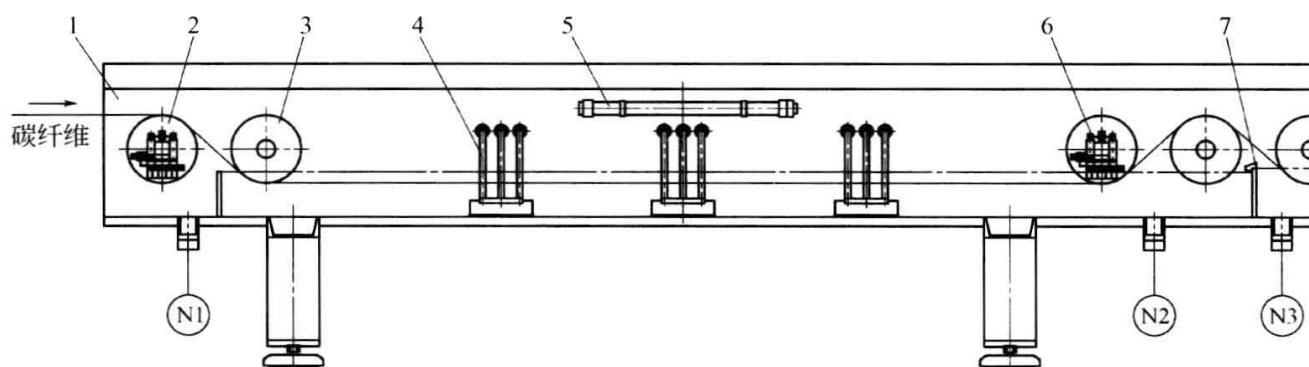


图 1.67 水洗槽局部示意图

1—水洗槽；2—送丝辊；3—压丝辊；4—加热器；5—槽内照明；
6—内置电机；7—槽内隔板；N1，N2，N3—排水口

1.4.2.3 阳极氧化法表面处理的效果

采用以上表面处理方法对纤维处理后，碳纤维的表面处理效果较好。

(1) 表面处理前后的层间剪切强度对比

见表 1.42。

由表 1.42 可见，经表面处理后的碳纤维层间剪切强度均达到了 100MPa 以上，最高增加幅度达到 17.2%，平均增加幅度达 10.6%，处理后的碳纤维层间剪切强度明显提高。

表 1.42 表面处理前后的层间剪切强度对比

样品编号	碳纤维强度/GPa	处理前层间剪切强度/MPa	处理后层间剪切强度/MPa
1	3.63	100.73	106.74
2	3.51	94.16	104.41
3	3.81	100.56	106.33
4	3.54	99.25	107.56
5	3.67	98.65	105.66
6	3.55	96.57	108.26
7	3.68	97.15	109.66
8	3.87	93.65	102.23
9	3.93	92.36	108.25
10	3.50	93.99	105.61
11	3.64	94.85	107.65
12	3.71	93.28	105.34

(2) 表面处理前后碳纤维表面官能团的变化

吉林石化公司对碳纤维表面处理前后表面官能团的变化进行了对比分析，结果见表 1.43。

表 1.43 碳纤维表面处理前后官能团的对比分析

官能团种类	官能团含量(摩尔分数)/%	
	表面处理前	表面处理后
C—C	68.57	64.62
—OH;—C—O—C;—CN	20.47	19.77
—COOH	—	1.97
—C—Si	—	3.25
N—Si	—	0.26
其他	10.96	10.13
极性官能团含量	20.47	25.25

由表 1.43 可见，经表面处理后，极性官能团含量增加，由 20.47% 增加到 25.25%，增加幅度达 23.4%。

1.4.3 气相氧化法

气相氧化法是在一定温度下（大于 350℃）使用气相介质对碳纤维进行表

面氧化的方法。气相氧化的介质是 O_2 、 O_3 、 SO_2 、 CO_2 、水蒸气、卤素气体等氧化性气体。它们可以混合在一起使用，以保持碳纤维力学性能基本不变，避免碳纤维过度氧化，如在纯氧中加入一定量的 SO_2 、卤素气体或者惰性气体（如氮气）等，或者单独使用一种氧化性气体，如 CO_2 、水蒸气等。

(1) 混合气体状态下的气相氧化

纯氧状态下适当地引入其他气体可以对碳纤维进行表面处理。这些气体包括二氧化硫、卤素气体等。在纯氧中加入 0.5%（体积分数）的氯气，同时用氮气作为终止气体可以使表面处理的反应能量从 $50\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ （ $1\text{cal}=4.18\text{J}$ ，下同）下降到 $20\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。采用这种方法可以使纤维表面形成 100nm 的纹路。通过分析 CO 和 CO_2 的释放浓度来监测纯氧氧化表面处理的反应速率。在含氧量为 0.1%~1.8% 的氮气状态下，将纤维在 1000~1500℃ 高温下进行处理，纤维的表面会被刻蚀，同时纤维的力学性能不会有大的下降，但是纤维的重量会有较大的下降。因此，有氧气氛中进行气相氧化，800℃ 以后都会存在反应无法控制和失重 5%~10% 的现象。一般情况下随着纤维的失重，其层间剪切强度（ILSS）会逐渐增加，但是达到一定程度后就不再变化。碳纤维表面处理后的失重与层间剪切强度的关系如图 1.68 所示。

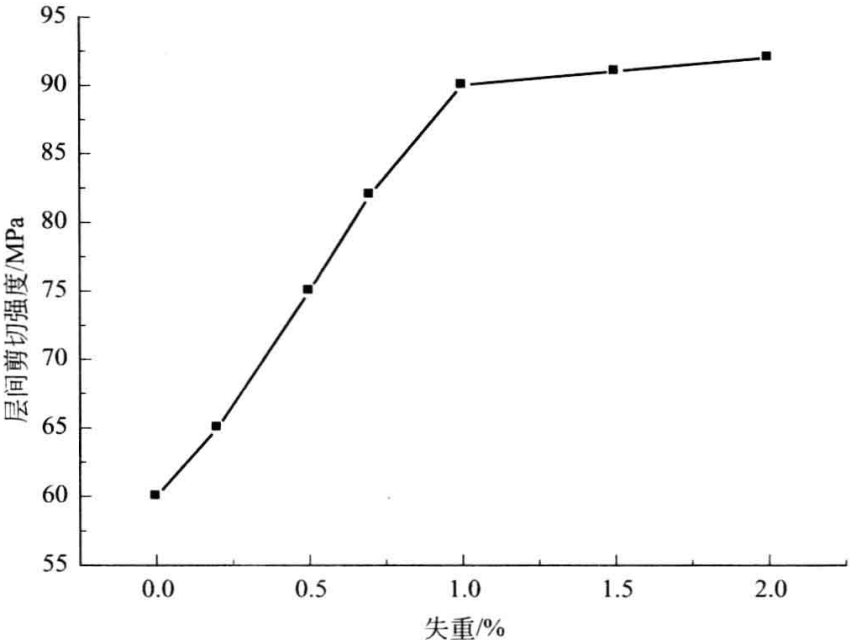


图 1.68 碳纤维气相氧化法表面处理后的失重与层间剪切强度的关系

采用未经过上胶和表面处理的东丽 T300 碳纤维在 420℃ 空气中进行氧化处理 7h 后，碳纤维会有 0.9% 的失重。用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定后，发现在碳纤维表面形成了一定数量的酸性官能团，如图 1.69 所示。

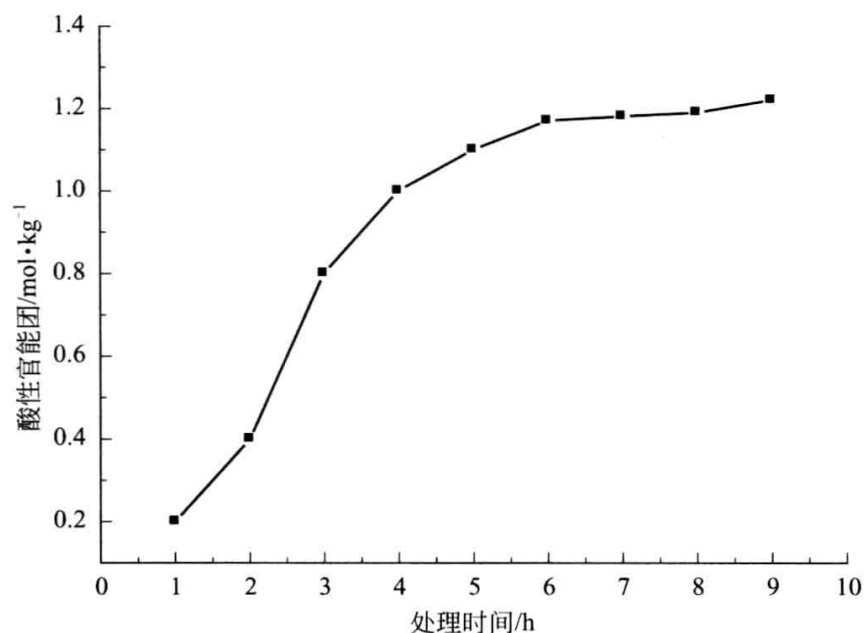


图 1.69 T300 气相氧化法表面处理后酸性官能团的变化

通过这种方式对碳纤维的表面进行处理，表面积从 $0.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $29\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是如果继续在空气中加热到 950°C 恒温 1h 后，碳纤维的酸性基团会显著降低，而表面积却保持不变，这是因为高温状况下碳纤维表面氧减少所致。在制备复合材料时，酸性基团对树脂/碳纤维的结合比较重要，因为酸性基团与树脂基体结合所形成的化学键会提高碳纤维复合材料的强度。

另外，氧气、氯化氢和氮气按一定比例混合后也可以用于碳纤维的表面处理。例如，1.0%（体积分数）的氯化氢气体、0.5%的氧气和 98.5%的氮气混合后，在 1350°C 处理 30s，ILSS 达到 90MPa，比未处理提高了 63.2%。同时，

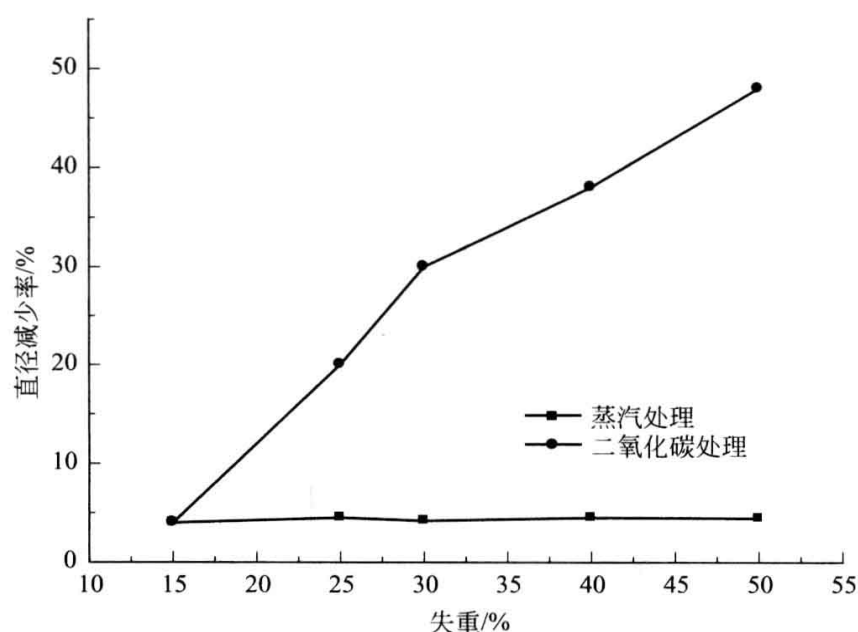


图 1.70 碳纤维（沥青基）直径的变化

碳纤维的拉伸强度提高了 7.2%，断裂伸长也提高了 7.2%。

(2) 单一气体状态下的气相氧化

在 1433℃ 的条件下可采用蒸汽或二氧化碳气体对沥青基碳纤维进行氧化处理。用蒸汽处理沥青基碳纤维对碳纤维直径的影响要远远大于用二氧化碳处理的影响。采用蒸汽及二氧化碳气体进行处理后碳纤维的直径和拉伸强度的变化如图 1.70 和图 1.71 所示。从图 1.70 和图 1.71 中可以看出，用蒸汽进行处理虽然直径变化较大、失重较快，但是对拉伸强度的影响比较小。在失重达到 15% 以后拉伸强度基本保持不变。而用二氧化碳处理后，随着失重的增加，拉伸强度持续下降。

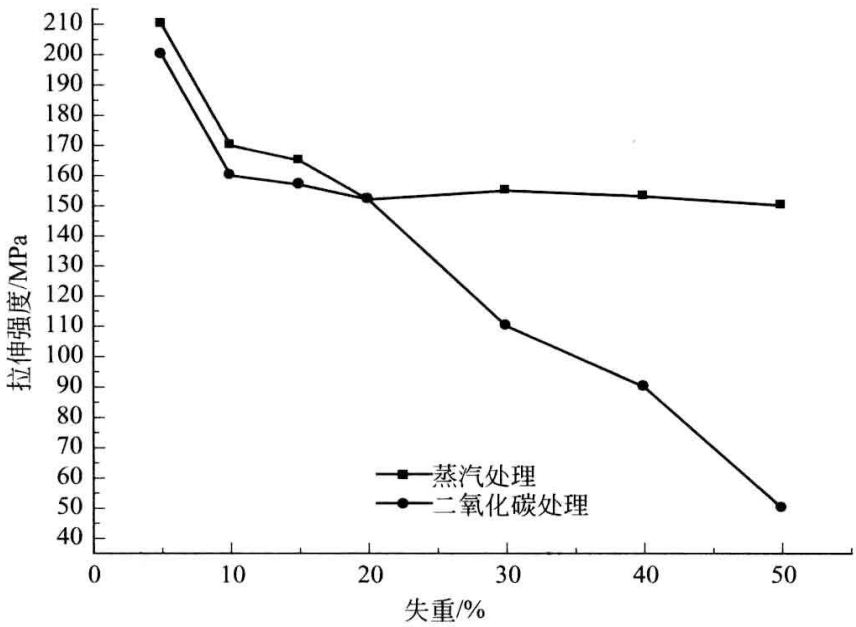


图 1.71 碳纤维（沥青基）拉伸强度的变化

综上所述，气相氧化法是对碳纤维进行表面处理的手段之一。这种方法的特点是设备简单、操作方便、可连续化处理。但是由于氧化程度难以控制，有时反应剧烈会导致碳纤维强度的急剧下降。

气相氧化法表面处理装置如图 1.72 所示，以空气氧化处理碳纤维为例，主要设备是带有空气入口和氧气入口的加热炉，以及氧浓度测量仪。碳纤维表面在 350℃ 空气中与氧开始慢慢反应，400℃ 反应显著，在 600~700℃ 处理时调控反应时间是关键。

1.4.4 气液双效处理法

气液双效法是先涂层、后氧化的方法。其实质是涂层达到填充碳纤维表面

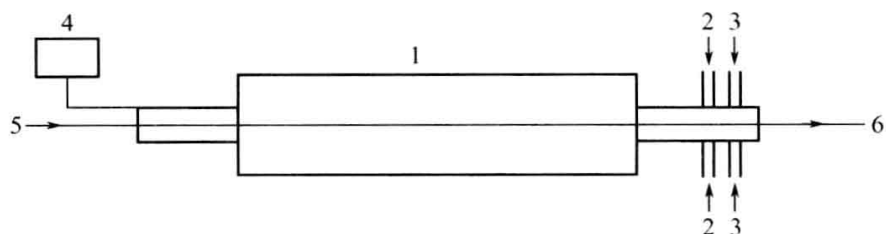


图 1.72 气相氧化法表面处理设备

1—加热炉；2—氧气入口；3—空气入口；4—氧浓度测量仪；
5—未被表面处理的碳纤维；6—表面处理后的碳纤维

空隙裂纹的效果，有利于碳纤维拉伸强度的提高；同时涂层液在纤维表面生成薄膜，干燥除去溶剂后生成薄膜，氧化在涂层薄膜表面进行，达到表面处理的效果。纤维拉伸强度的提高幅度在 6%~19% 范围，断裂伸长的提高幅度在 7%~11% 之间，而层剪强度 ILSS 由 70MPa 提高到 96.6MPa。可见气液双效法兼备液相补强和气相氧化的功能，是新一代碳纤维表面处理方法。

众所周知，碳纤维的实际拉伸强度较理论值低很多，是由于碳纤维结构上存在各类缺陷造成的，其中 90% 是表面缺陷。虽然涂层填充有利于强度的提高，但如果涂层较厚，则使碳纤维失去柔性而呈现出僵硬状态，甚至断裂。所以，涂层液的浓度应严格控制，并且浓度要大大低于上胶剂。根据涂层液的浓度和碳纤维比表面积进行初步估算，在碳纤维表面涂层液的厚度大约为纳米级。涂层后的氧化反应发生在纳米级的涂层表面。

气液双效法表面处理流程如图 1.73 所示，气液双效法的设备包括液相涂层槽、干燥氧化处理炉、上胶槽。在干燥氧化处理炉除去溶剂形成薄膜的同时，在涂层薄膜表面进行氧化。

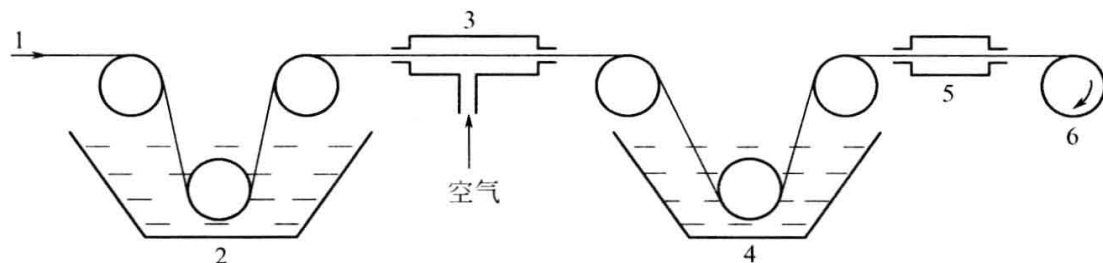


图 1.73 气液双效法表面处理流程示意图

1—碳纤维；2—液相涂层槽；3—干燥氧化处理炉；4—上胶槽；5—上胶干燥炉；6—收丝

1.4.5 发展趋势

阳极氧化法在碳纤维生产中虽然得到了广泛的应用，但其本身也存在较大

的缺陷。

第一，由于当前通过石墨导辊将电荷加载在碳纤维上作为阳极的方式，电荷的损耗较大，有效加载在纤维上的电荷较少，导致电解的效率偏低，由于在运行过程中电荷损耗不确定，造成纤维电解效果不稳定，从而影响纤维的质量均一性。

第二，阳极氧化法为湿法电解，多余及碳纤维上残留的电解液会作为废水排放，对环保不利。

第三，经电解后，需要进行水洗将纤维上的电解质尽可能地去，以保证满足后续加工的需要，这就需要大量的优质脱盐水。

因此，需要进一步研究开发稳定高效、节能环保的碳纤维表面处理新方法。

等离子体表面处理法具有良好的发展前景。等离子体是物质存在的又一种基本形态，它是由电子、原子、分子或自由基等粒子组成，并表现出集体行为的一种准中性气体。它主要由以下几种方法产生：气体放电、射线辐照、光电离、激光、热电离、激波等。根据粒子温度，等离子体可以分为高温等离子体（一般存在于宇宙中，如太阳上的等离子体和核聚变等离子体等）和低温等离子体。而低温等离子体按温度和热力学平衡又可分为热等离子体（包括喷焰、电弧等产生的等离子体）和冷等离子体。目前适于处理碳纤维表面的等离子体主要是低温等离子体，尤其侧重于冷等离子体。冷等离子体是非热力学平衡等离子体，其基本粒子具有的能量为 20eV，远比各类化学键键能高，因此在常温下用等离子体氧去氧化碳纤维表面能形成含氧化合物，而一般的氧在常温下不可能氧化碳纤维表面。低温等离子体处理一般包括等离子体处理和等离子体引发聚合而改性表面两个方面。等离子体处理，即是在等离子体状态下非聚合性气体对碳纤维表面作用的物理和化学过程。所谓非聚合性气体是指 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 等反应性气体以及 Ar 、 He 、 H_2 等非反应性气体。前者能直接与碳纤维表面的碳反应而形成含氧或含氮的基团，同时也产生自由基，发生连锁反应，生成大量的含氧或含氮基团。后者不能直接与碳纤维表面的碳反应，而是生成自由基发生连锁反应而生成含氧或含氮基团。故二者都能改善表面的浸润性和反应性，提高界面的粘接强度。

用于低温等离子处理的设备一般包括：处理室、等离子发生器、真空泵、真空计等，等离子体的产生需要一定的真空环境，而使得设备复杂，给连续、稳定和长时间处理带来一定的困难。对碳纤维最佳的等离子体处理条件为：处理功率 200W，处理时间 15min。在这一条件下处理碳纤维，复合材料的 ILSS

值最大可提高 13.5%。而孙慕瑾等人的研究结果是，经等离子体处理后碳纤维的层间剪切强度由 60.4MPa 增加到 104.7MPa，通常的表面处理方法，都使碳纤维拉伸强度下降，如果选择冷等离子体处理方法，不但不会使纤维拉伸强度下降，反而有所提高，使碳纤维拉伸强度从 1965MPa 提高到 3529MPa，即增高了 80%，这对工业生产很有意义。碳纤维拉伸强度提高的原因是：①由于等离子体表面改性作用仅发生在表面很浅的浅层，不损伤本体强度，而等离子体对表面的缓慢刻蚀作用，又完善地消去表面的微裂纹，这样就减少了应力集中源，从而提高了纤维的拉伸强度；②纤维在高频场中的等离子体的撞击作用下，纤维内部发生松弛，使它在生产过程中积累的内应力得以释放，从而也提高了纤维的拉伸强度。

作为一种新兴的表面处理手段，低温等离子体处理有以下几个优点：①可以在低温下进行，避免了高温对纤维的损伤；②处理时间短，几秒钟就能获得所需要的效果；③经改性的表面厚度薄，可达到几微米，因此可以做到使材料表面性质发生较大变化，而基体相的性质基本保持不变。作为一种干式工艺的等离子体处理技术具有节省能源、无公害、作用时间短、处理效率高等优点，这些优点势必会使等离子体技术成为改善碳纤维表面特性的一个重要手段，被认为是目前有发展前景的处理方法之一。

1.5 上胶处理

碳纤维经表面处理后进行上胶处理（又称碳纤维上浆），再经过干燥处理，然后经卷绕机收丝成产品。上胶处理能保护碳纤维表面，保持其经表面处理后的表面活性，增强碳纤维与基体树脂的结合力。胶液在纤维表面形成一层光滑坚韧的薄膜，能够提高碳纤维的耐磨性，防止由于摩擦而产生毛丝，同时能保持纤维原有的弹性。碳纤维经上胶后胶液渗透到碳纤维内部，使碳纤维的单丝胶合在一起，加大抱合力，防止在包装和使用过程中纤维发散。因此，碳纤维生产厂家向市场提供的碳纤维都是经过上胶处理后的产品。

1.5.1 上胶剂的种类

上胶剂按照溶剂类型可分为油溶型和水溶型，早期多采用油溶型（有机溶剂，常用的溶剂是丙酮）的上胶剂，吉林石化公司在早期的试验及生产中，就

是使用丙酮溶解环氧树脂作为上胶剂。因其挥发使上胶槽的上胶剂浓度一直变化，同时存在污染环境和着火隐患。因此，近年来多采用水溶型上胶剂，其种类有聚酰胺类和环氧树脂类等。对水溶型上胶剂的要求是：乳化液的粒径要小，且粒径分布要求均匀，最好在 0.2~0.5 μm 范围内；乳化液的组成要均匀稳定，不能发生分层的现象；要易在碳纤维表面铺展成膜，并且要能渗透浸入纤维束的内部，因此要求其润湿性能好，表面张力要小。综合以上，上胶剂要满足与碳纤维和树脂基体的界面结合性好、纤维上胶后的摩擦性能好、在后部加工过程中不起毛、不断丝的要求。

当前，国外各生产碳纤维企业使用的上胶剂各不相同，其配方极为保密，文献报道极少。近几年国内碳纤维生产企业对上胶剂的技术要求愈来愈高。国内碳纤维生产厂家和科研院所已普遍采用水溶型上胶剂，其中以环氧树脂类为主。目前国内上胶剂尚未批量生产，主要使用日本松本、竹本、三菱等厂家生产的上胶剂，国内的长春应用化学研究所、哈尔滨工业大学和上海有机化学研究所等科研单位对碳纤维用上胶剂做了很多科研工作，可试生产小批量的产品，其应用效果与日本的上胶剂效果相当，表 1.44 为国产上胶剂与国外上胶剂（JH-0110）的应用效果对比。

表 1.44 国产上胶剂与国外上胶剂（JH-0110）的应用效果对比

性 能	上胶剂(国外)	试验上胶剂(国产)	备 注
配制的胶液浓度/%	2.1	1.5	—
纤维上胶量/%	1.23	1.29	—
平均饱和吸水率/%	0.01	0.01	—
拉伸强度/GPa	3.78	3.70	—
伸长率/%	1.87	1.8	—
模量/GPa	222	219	—
层间剪切强度/MPa	109.7	116.6	—
碳纤维的外观手感	柔软,但较松散	有一定的硬度,丝束抱合性好	与 T300 相当

由表 1.44 可见，国产小批量的上胶剂应用效果较好，碳纤维的丝束抱合性好，能够满足碳纤维生产的要求，但大批量产品的应用效果有待进一步验证。

1.5.1.1 上胶剂的成分

目前国际上使用的上胶剂主体聚合物主要有环氧树脂、醋酸乙烯树脂、丙

烯酸树脂、聚氨酯、酚醛树脂等。上胶剂的发展应适应碳纤维复合材料的发展要求。上胶剂主组分的选取应和基体树脂材料的组分类似。以环氧树脂为基体的，应选用环氧树脂系上胶剂，以不饱和聚酯为基体的，应选用不饱和聚酯类上胶剂，以酚醛树脂为基体的，选用酚醛树脂类的上胶剂。

按溶剂类型可分两类。一类是油溶型，即主体聚合物溶解在如丙酮等的有机溶剂中；另一类是水溶型，即主体聚合物溶解在水中。油溶型的上胶剂需要大量的有机溶剂，有很大缺点，带来经济、安全、卫生等方面的问题，因而随着碳纤维工业的发展，水溶型上胶剂得到广泛应用。

1.5.1.2 几种典型水溶型上胶剂

在碳纤维生产过程中，各企业的碳化过程大同小异，而上胶剂则成为各公司的技术特色，因此其技术配方极为保密。根据不同的使用要求，各企业的上胶剂已形成了系列化，如国外 Toray 公司的 No. 1~No. 10 上胶剂，Courtaulds 公司的 Neoxil 971, Neoxil 969, Neoxil 961, Neoxil 8294 等系列上胶剂。

目前国内普遍使用的几种典型水溶型上胶剂有如下几种。

① JH-0110 (松本油脂有限公司)。为通用型的上胶剂，主体组分为环氧树脂，固含量 38%~42%，干燥温度 65~150℃。

② JH-120 (松本油脂有限公司)。为耐热型的上胶剂，主体组分为环氧树脂和聚氨酯，耐热性高达 370℃ (JH-0110 为 275℃)，固含量 28%~32%，干燥温度 65~150℃。

③ JSH-713 (竹本油脂有限公司)。为通用型的上胶剂，主体组分为环氧树脂，固含量 33%~37%，干燥温度 120~150℃。

④ JSH-710 (竹本油脂有限公司)。为耐热型的上胶剂，主体组分为环氧树脂，耐热性达 270~280℃ (JSH-713 为 260℃)，固含量 33%~37%，干燥温度 120~150℃。

1.5.2 上胶工艺

1.5.2.1 工艺流程简述

上胶工艺流程如图 1.74 所示。经过表面处理水洗干燥后的纤维，通过导辊进入到上胶槽中进行浸胶，再经过上胶干燥炉烘干水分后，在牵引装置的牵引下送入卷绕机卷绕成碳纤维产品。

1.5.2.2 上胶过程

上胶工艺大体分滚筒上胶法、浸渍法和喷雾喷淋法三种。目前多采用浸渍

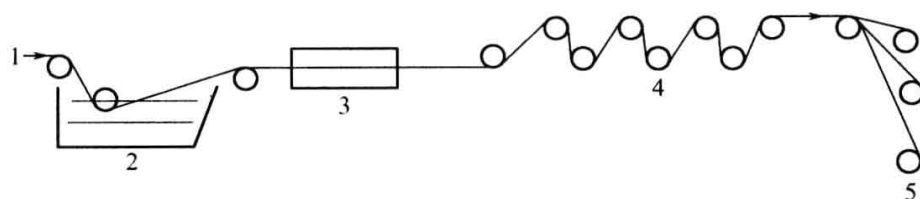


图 1.74 上胶工艺流程简图

1—经表面处理后的碳纤维；2—上胶槽；3—上胶干燥炉；
4—牵引装置；5—卷绕机（收丝）

法上胶，如图 1.75 所示。在上胶过程中，除保持上胶液浓度、上胶槽的温度稳定以外，上胶时碳纤维的张力要加以控制，不能太松，也不能太紧，使上胶剂能充分渗透到丝束内部。对于 12K、24K 碳纤维，最好在进入上胶槽以前进行扩幅，使每束丝都能均匀上胶。上胶剂的量一般控制在 0.5%~2%（质量分数）之间，特殊用途的碳纤维例外。

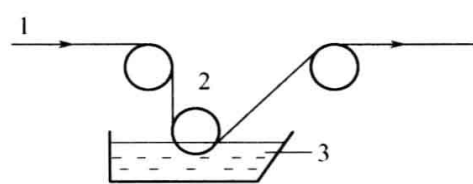


图 1.75 浸渍法上胶

1—碳纤维；2—导辊；3—上胶槽

1.5.2.3 定型

浸胶后的碳纤维在未干燥之前需要定型处理，这对于大 K 数的碳纤维尤为重要。表 1.45 为未经定型处理和经过定型处理后的丝束宽度的对比表。由表中数据可见，定型后丝束的宽度明显增加，对于较大 K 数的纤维宽度增加更大。纤维的宽度直接影响后续复合材料的加工，丝束宽度大，则纤维的展开性好，复合材料的加工性好。因此，纤维的上胶定型对于纤维的加工性能影响较大，尤其是大 K 数的碳纤维产品。

纤维定型设备一般为热辊，加热的方式可以是电加热、蒸汽加热、热油加热。蒸汽加热最经济，成本最低；热油加热温度控制最为稳定，恒温性能好。定型温度一般控制在 120~180℃ 之间，定型干燥温度的控制要符合上胶剂的性能要求。

表 1.45 定型对丝束宽度的影响

丝束大小	未定型的丝束宽度/mm	定型后的丝束宽度/mm
6K	2.5	5
12K	5	7

1.5.2.4 干燥

经定型后的纤维并没有完全干燥，纤维上的水分没有完全烘干，不能直接

卷绕成轴，需要进一步干燥。上胶干燥的设备一般有热辊和热风干燥炉两种方式，其中热风干燥炉的干燥效果较好。对于热风干燥，应使用加热后的全新风，因为上胶后的纤维在受热干燥时胶剂中的小分子会挥发出来，进入到热风中，如果热风循环使用，小分子物质会积聚在干燥炉内，达到一定量后易在高温下着火燃烧，发生火灾。上胶干燥时间控制在 1~5min，干燥温度控制在 200~250℃。

1.5.2.5 胶液的配制

碳纤维的含胶量按照产品的不同用途有所差异，一般在 0.5%~2%之间。日本东丽公司的 T300 碳纤维含胶量在 1.0%~1.4%之间，T700 碳纤维含胶量在 0.8%~1.6%之间，T800 碳纤维含胶量在 0.2%~0.8%之间，吉林石化公司生产的碳纤维含胶量一般控制在 0.8%~1.4%之间，不同牌号碳纤维含胶量见表 1.46。

表 1.46 吉林石化公司不同牌号碳纤维的含胶量

牌号	纤维含胶量/%
JHT-35(相当于日本东丽 T300)	1.0~1.4
JHT-45(相当于日本东丽 T700)	0.8~1.0
JHT-55(相当于日本东丽 T800)	0.8~1.0

目前使用的水溶型上胶剂多为固含量在 35%~50%的乳白色乳液，通过带有搅拌器的配制釜将高浓度的上胶剂用脱盐水稀释至所需的浓度。配制好的上胶剂经泵将其注入上胶槽内。表 1.47 为同一时间内测得的配制釜内的胶剂、上胶槽内的胶剂和纤维上的含胶量对比表，由表 1.47 可见，上胶槽内的胶液浓度要大于配制釜的胶液浓度，主要是由于上胶槽是敞开式的，水分挥发所致。纤维上胶量大致为上胶槽中胶液浓度的一半，是由于在干燥过程中胶剂中的小分子受热挥发所致。

表 1.47 不同部位含胶量的对比表

序号	配制釜中胶液浓度/%	上胶槽中胶液浓度/%	纤维上胶量/%
1	1.7	1.94	1.00
2	1.88	2.02	1.01
3	2.09	2.25	1.13
4	2.03	2.33	1.16
5	1.7	1.97	0.98
6	1.68	1.8	0.95
7	1.84	2.15	1.08

1.5.3 上胶处理对碳纤维性能的影响

表面处理后的碳纤维伸长变形能力小（小于 2%）且显脆性，在加工过程中，会造成碳纤维起毛、单丝断裂等现象，从而致使碳纤维的强度降低。毛丝的存在使基体树脂不能充分润湿碳纤维，在复合材料中易产生孔隙，影响复合材料的力学性能。另外，毛丝还会对工作环境产生不良影响。表面处理后碳纤维的表面能增加，易吸附空气中杂质和水分，使表面活性基团失活。因此必须对碳纤维进行上胶处理。

上胶纤维的各项力学性能比未上胶的均有所提高，上胶剂对纤维力学性能的影响见表 1.48。由表 1.48 可见，上胶后的拉伸强度最大值达到了 4.21GPa，平均值比未上胶纤维提高 11.2%；断裂伸长率的平均值比未上胶纤维提高 4.7%；模量的平均值比未上胶纤维提高 7.4%；上胶后的强度和伸长率的 CV 值也明显好于未上胶的。表中数据表明上胶剂能够使纤维的单丝胶合在一起，加大抱合力，充分发挥纤维中单丝的集体力量，从而提高纤维的力学性能。

表 1.48 上胶剂对纤维力学性能的影响

样号	拉伸强度 /GPa	强度 CV 值 /%	断裂伸长率 /%	断裂伸长率 CV 值 /%	模量 /GPa	备注
1#	3.82	5.83	1.80	6.12	212	未上胶
2#	3.49	4.95	1.74	11.04	201	未上胶
3#	3.16	4.01	1.60	4.00	197	未上胶
平均值	3.49	4.93	1.71	7.05	203	—

样号	拉伸强度 /GPa	强度 CV 值 /%	断裂伸长率 /%	断裂伸长率 CV 值 /%	模量 /GPa	备注
1#	4.21	3.57	2.02	5.03	209	上胶
2#	3.76	1.71	1.69	2.48	223	上胶
3#	3.66	6.66	1.65	6.29	222	上胶
平均值	3.88	3.98	1.79	4.60	218	—

国内外对碳纤维上胶的研究也较多。山西煤化所李阳等分别以 KD-213，YD-128 环氧树脂、复合环氧树脂及油酸酰胺改性的复合环氧树脂（改性环氧树脂）为主体的上胶剂对聚丙烯腈基碳纤维进行上胶，对上胶纤维的加工性能等进行了研究。结果表明：上胶剂改善了碳纤维的耐磨性、耐水性，减少了毛丝量。其中改性环氧树脂上胶剂为最佳，可在 PAN 基碳纤维表面形成一层完整的柔韧性光滑薄膜，上胶后的 PAN 基碳纤维的耐磨次数为 1887 次（未上胶为 57 次），毛丝量为 0.14mg（未上胶为 14.2mg），吸水率小于等于 0.005%。

参 考 文 献

- [1] 李青山, 沈新元. 腈纶生产工学. 北京: 中国纺织出版社, 2000: 51, 52, 196.
- [2] 韩哲文, 张德震, 杨全兴, 王彬芳. 高分子科学教程. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 48-54.
- [3] 高岭. 碳纤维用聚丙烯腈聚合试验装置简介. 合成纤维, 2009, 11: 34-36.
- [4] 中国石油吉林石化公司. 高性能 T300 级碳纤维及原丝工业化成套技术研究报告. 2009.
- [5] 廖亚玲, 李绪荣, 高鸿慈. 议特性粘数. 数理医药学杂志, 2009, 22 (2): 227-229.
- [6] 夏炎. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 1987: 39-51.
- [7] 吉林化学工业公司试剂厂. 硝酸一步法制腈纶纤维实验总结. 1989: 8-20.
- [8] 吉林化学工业公司试剂厂. 硝酸一步法制腈纶纤维实验总结. 1989: 31-45.
- [9] 杜中杰, 励杭泉. 丙烯腈/醋酸乙烯酯单体的室温引发本体聚合. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (4): 33-35.
- [10] 中国石油吉林石化研究院化工信息所, 中国化学纤维工业协会, 中国纺织工业设计院. 碳纤维技术、市场调研及产业发展规划研究报告. 2010.
- [11] 王二柯. 新型喷丝头对 PAN 基碳纤维用原丝纺丝工艺及纤维性能影响的研究. 上海: 东华大学, 2009.
- [12] 贺福, 王茂章著. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1997.
- [13] 李清山等. 腈纶生产工学. 北京: 中国纺织出版社, 2007.
- [14] 吉林石化公司. 硝酸一步法 PAN 原丝研究报告. 1990.
- [15] 国家发明专利, 碳纤维用多元组分聚丙烯腈原丝 (授权号 85103318).
- [16] 贺福编著. 碳纤维及石墨纤维. 北京: 化学工业出版社, 2010: 83.
- [17] 孙金峰等. 影响碳纤维用 PAN 原丝致密化因素的探讨//第十一届先进功能复合材料技术重点实验室学术交流会会议论文集, 2011.
- [18] 吉林石化公司. 原丝国家“八五”攻关鉴定报告. 1996.
- [19] 孙金峰等. 两种 HNO_3 法 PAN 原丝结构与性能的对比. 高科技纤维与应用, 2004, 3.
- [20] 陈杰等. 两种 DMSO 法 PAN 原丝结构与性能的对比. 高科技纤维与应用, 2006, 6.
- [21] 姜立军等. 二甲基亚砷法与硝酸法生产聚丙烯腈原丝的优劣比较. 高科技纤维与应用, 2005, 10 (5).
- [22] 贺福编著. 碳纤维及石墨纤维. 北京: 化学工业出版社, 2010: 67.
- [23] 吉林石化公司. JHT-55 碳纤维工程化项目研究报告. 2011.
- [24] 贺福编著. 碳纤维及石墨纤维. 北京: 化学工业出版社, 2010: 92.
- [25] 张旺玺等. 熔融纺丝工艺制备碳纤维原丝. 合成技术及应用, 2007, 9.
- [26] Fester W J. Textil Rundschau, 1965, 20: 1.
- [27] 沈曾民主编. 新型碳材料. 北京: 化学工业出版社, 2003: 76.
- [28] Friedlander H N, Peebles L H, Brandrup J. Macromolecule, 1968 (1): 79.
- [29] 孙金峰, 姜立军, 张明耀, 邵洪芳. 两种 HNO_3 原丝性能和结构对比. 高科技纤维与应用, 2004, 3: 26.
- [30] 刘焕章, 王成国, 王延相. 聚丙烯腈纤维预氧化工艺条件对其结构和性能的影响. 高科技纤维与应用, 2006, 2: 33.
- [31] 刘杰, 何振坤, 王绍堂. PAN 基 BCF 的碳化与活化研究. 新型碳材料, 2001, 16 (3): 42-47.
- [32] 刘杰, 李佳, 王雷, 马兆昆, 梁节英. 预氧化过程中 PAN 纤维皮芯结构的变化. 新型碳材料, 2008, 23 (2): 178.
- [33] 沈曾民主编. 新型碳材料. 北京: 化学工业出版社, 2003: 81.
- [34] Bahl O P, Mathur R B. Angew Makromol Chem, 1975, 48: 145.
- [35] 沈曾民主编. 新型碳材料. 北京: 化学工业出版社, 2003: 83.
- [36] Herrick J W, Gruber P E, Mansur F T. Surface Treatments for Fibrous Carbon Reinforcements. Air Force Materials Laboratory, Jul 1966, AFML-TR-66-178 Part I.

- [37] Fukunaga A, Ueda S, Nag Umo M. Air-oxidation and anodization of pitch-based carbon fibers. Carbon, 1999, (37): 1081-1805.
- [38] 菊池彰隆, 细井启造, 飞石力 (旭化成工业株式会社). 高强碳素纤维の表面处理方法. 特开昭 60-47033. 1985.
- [39] 贺福, 杨永岗. 碳纤维表面处理的新方法. 高科技纤维与应用, 2000, 25 (5): 30-33.
- [40] 彭静, 张军, 蹇锡高等. 等离子体技术在 CF/树脂基复合材料中的应用. 材料导报, 1999, 13 (2): 48-50.
- [41] Sun Mujin, et al. Composites and Tech, 1989, 34: 353.
- [42] 孙慕瑾等. 中国复合材料学会树脂基复合材料专业委员会第二届全国界面工程研讨会论文集. 天津: 1991: 81.
- [43] Schran D C, Bisschops Th H J, Kroesen G M W, et al. Plasma Physics and Controlled Fusion, 1987, 29 (10A): 1353.
- [44] 于祺, 陆春, 陈平. 碳纤维增强可溶性聚芳醚树脂基复合材料的表面与界面. 材料科学, 2008, 25 (1): 22-28.
- [45] 孙慕瑾等. 碳纤维表面处理. 现代化工, 1993, 2: 9-12.
- [46] 笪有仙, 孙慕瑾, 席宗敏. 表面冷等离子体改性对纤维抗拉强度的影响. 复合材料学报, 1992, 9 (4): 83-86.
- [47] 武卫莉, 王晶. 增强树脂用纤维表面处理研究进展. 西安工程大学学报, 2009, 23 (3): 149-154.
- [48] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1995: 60-65.
- [49] 张凤翻. 国产碳纤维规模化生产及应用值得注意的几个问题. 高科技纤维与应用, 2005, 30 (6): 1-7.
- [50] 李阳, 温月芳等. 环氧树脂上浆剂对 PAN 基碳纤维性能的影响. 合成纤维工业, 2009, 32 (2): 1-3.

2

PAN 基碳纤维生产中的关键设备

2.1 聚合反应器

2.1.1 聚合反应器的型式及特点

聚合反应器的型式分为釜式反应器、管式反应器及特种反应器等。

① 釜式反应器 也称搅拌釜反应器。它的适应性强、操作弹性大，适用的温度和压力范围广，既可用于间歇操作，也可用于连续操作。

② 管式反应器 其结构比较简单，这种反应器一般用于黏度较高的均相反应物料体系，它属于连续流动反应器，原料从管的一端连续进入，在管内完成升温、反应等，而产物和未反应的单体从另一端连续排出。

③ 特种反应器 用于高黏度的聚合体系。如本体聚合，反应物的黏度可达 $500 \sim 5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，故需采用特殊型反应器，该反应器一般采用卧式，主要型式有螺杆型反应器和表面更新型反应器。

2.1.2 不同体积釜式反应器的结构

纺丝液的生产能力不同，所需聚合反应釜的结构及体积也不同。吉林石化公司多年来聚合反应釜均使用釜式结构，历经 $72 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 硝酸法 PAN 原丝用纺丝液连续聚合釜、 $10 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 PAN 原丝用纺丝液连续聚合釜、 $30 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 PAN 原丝用纺丝液间歇聚合釜、 $600 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 PAN 原丝用纺丝液间歇聚合釜等过程。在不同阶段，通过聚合釜搅拌结构及撤热方式等的不断改进，聚合釜单釜生产能力不断提高。下面，对吉林石化公司历年来所使用的聚合釜进行简单介绍。

2.1.2.1 200L 聚合釜

吉林石化公司 $72 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 硝酸法 AN 连续聚合釜结构和 $10 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 AN 连续聚合釜体积均为 200L，釜结构相似，此处仅介绍 $10 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 AN 连续聚合釜。 $10 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 AN 连续聚合釜为 AN 聚合的第一反应釜，分混合段及聚合段。配制后的各种原料在混合段进一步均匀混合，经伞盘分布后料液从伞盘边缘进入到聚合段进行聚合。聚合段采用螺带式搅拌器，内设导流筒，导流筒上固定三层刮板，靠主轴的动力带动导流筒和刮板旋转搅

拌，刮板将釜内壁积累的胶液随时带入胶液中，使其不在釜壁上沉积。料液在螺带式搅拌器与导流筒之间形成下推流再顺导流筒外壁形成上推流，处于良好的流动状态。釜外壁设置夹套，反应物料上进下出，在第一聚合釜内 AN 转化率达到 60% 左右时，物料连续进入第二聚合釜进一步聚合达到 90% 以上的转化率。 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 AN 连续聚合釜结构示意图如图 2.1 所示。

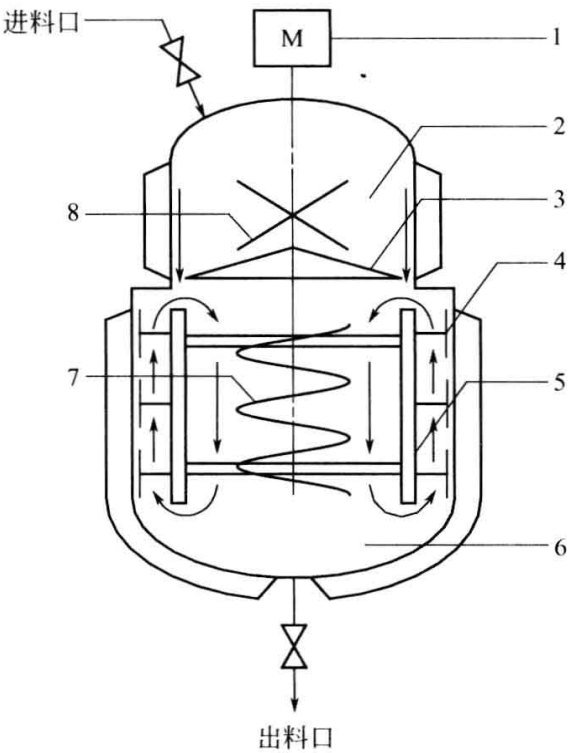


图 2.1 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 AN 连续聚合釜 (200L) 结构示意图
 1—搅拌电机；2—混合段；3—伞盘；4—刮板；5—导流筒；6—聚合段；
 7—聚合段螺带搅拌桨；8—混合段桨式搅拌桨

2.1.2.2 1.8m³间歇聚合釜

吉林石化公司 $30\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ DMSO 法 AN 间歇聚合釜总体积为 1.8m^3 ，搅拌器为推进式多层搅拌桨，聚合釜内设置导流筒，以提高分散效果，并使 PAN 纺丝液充分混合，实现聚合平稳。研究表明：该聚合反应釜的单釜转化率可达到 90% 以上；分子量分布可控制在 2.5 以下；温度波动控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内。使用该结构的聚合釜单釜 PAN 干基生产能力最高可达到 $50\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

1.8m³ 间歇聚合反应釜的结构如图 2.2 所示。

2.1.2.3 10m³ 间歇聚合釜

(1) 聚合釜设计基础

吉林石化公司百吨级碳纤维 PAN 原丝间歇聚合釜的体积为 10m^3 。 10m^3 聚合釜设计基础依据中试装置 1.8m^3 聚合釜的基准工艺条件及基准反应动力学

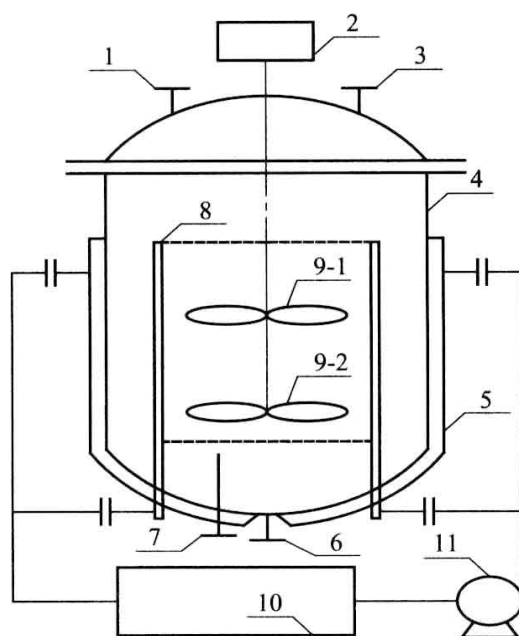


图 2.2 1.8m³ 间歇聚合反应釜结构示意图

1—进料口；2—电机和减速机；3—引发剂口；4—釜体；5—外夹套；

6—出料口；7—测温点；8—内置导流筒；9-1—推进式搅拌桨 I；

9-2—推进式搅拌桨 II；10—恒温装置；11—加压泵

数据，即在一定温度和不同反应时间下 AN 的转化率、PAN 分子量及聚合液旋转黏度、胶液固含量及流变特性。10m³ 聚合釜的设计原则：

- ① 装填容积 7~8m³；
- ② 釜内没有死区，保证在短时间内釜内物料能充分混合均匀，
- ③ 釜内温度分布均匀，上、中、下温差 $\leq \pm 1^{\circ}\text{C}$ ；
- ④ 聚合釜搅拌速度变频控制调节；
- ⑤ 搅拌器密封圈材质耐 DMSO 溶剂腐蚀；
- ⑥ 聚合釜设备内表面光洁度为 R0.1。
- ⑦ 筒体等接触物料的部分材质选用 316L。

(2) 反应器设计与计算

① 搅拌机构选型 依据反应温度、反应时间、转化率要求，选择宽叶片的轴流搅拌器。如图 2.3 所示。

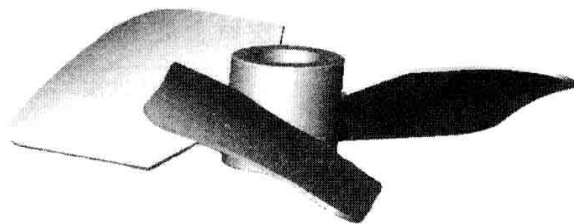


图 2.3 适用于中低黏度的宽叶片轴流型搅拌器

② 搅拌转速的计算 依据聚合釜的装填量、工作液的黏度变化情况及确定的搅拌器型式等计算搅拌器最高工作转速为 $100\sim 120\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

③ 聚合釜撤热 依据聚合反应的基准工艺配方、投料量、反应时间及聚合转化率，确定 AN 聚合总反应热，并计算聚合釜所需的撤热能力。采用半管夹套、内冷盘管两套冷却系统对聚合反应进行撤热。实验结果表明，完全可以撤出聚合反应热，使聚合反应温度控制平稳。

④ 冷却水的循环方式 图 2.4 为 10m^3 间歇聚合釜的冷却水循环系统。循环泵为夹套或内冷管提供大流量的冷却水；通过改变补充冷却水的流量快速改变夹套或内冷管内的温度，从而快速调节聚合釜内的温度。

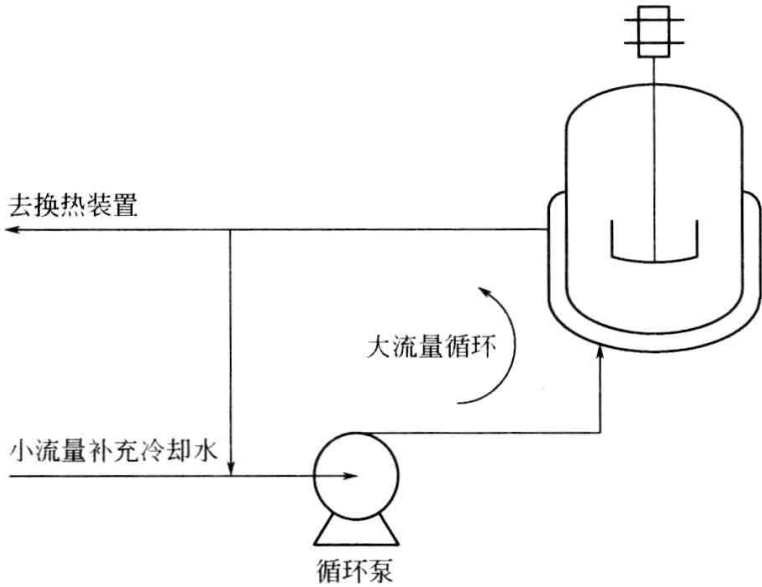


图 2.4 聚合釜冷却水循环系统示意图

(3) 10m^3 间歇聚合釜结构型式及使用效果

10m^3 间歇聚合釜结构型式如图 2.5 所示。

依据以上设计原则制作的 10m^3 聚合釜用于百吨级碳纤维 PAN 原丝实际生产中。不同反应时间聚合釜温度及冷却水温度变化曲线如图 2.6 所示；一定温度下，AN 转化率随时间的变化曲线如图 2.7 所示；一定温度下，聚合物旋转黏度随反应时间变化曲线如图 2.8 所示；不同批次聚合液 PAN 分子量分布如表 2.1 所示。

表 2.1 10m^3 聚合釜不同批次聚合液 PAN 分子量分布

聚合批次	分子量分布 $M_n \cdot M_w^{-1}$	聚合批次	分子量分布 $M_n \cdot M_w^{-1}$
第一釜	2.1	第六釜	2.1
第二釜	2.0	第七釜	2.2
第三釜	2.2	第八釜	2.1
第四釜	2.2	第九釜	2.1
第五釜	2.2	第十釜	2.1

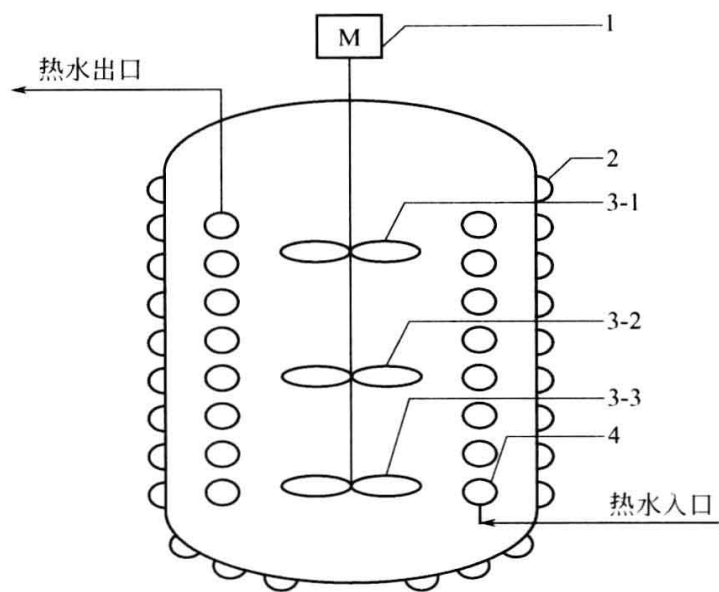


图 2.5 10m³ 间歇聚合釜结构型式示意图

1—搅拌电机；2—半管夹套；3-1—宽叶片轴流桨；3-2—宽叶片轴流桨 2；
3-3—宽叶片轴流桨 3；4—内盘管

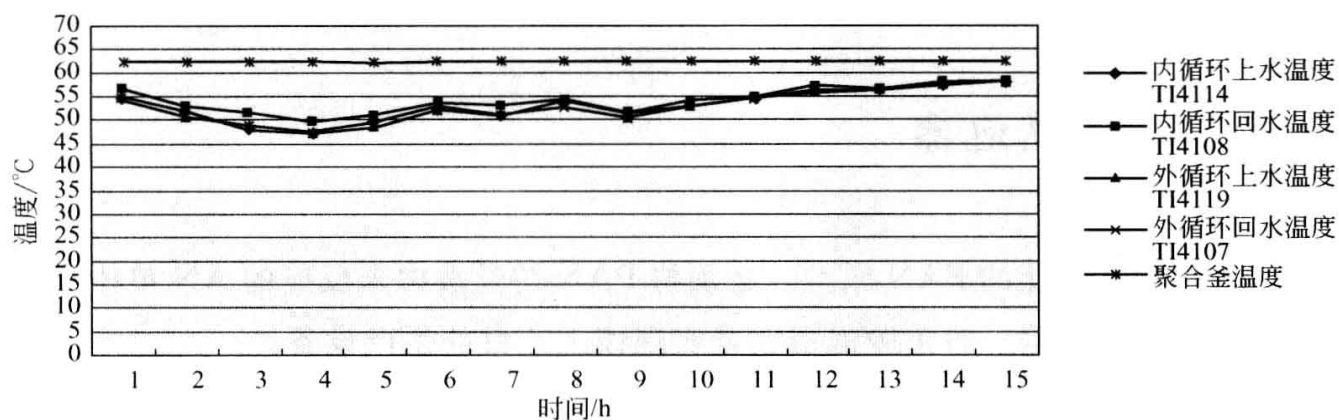


图 2.6 不同反应时间聚合釜温度及冷却水温度变化曲线

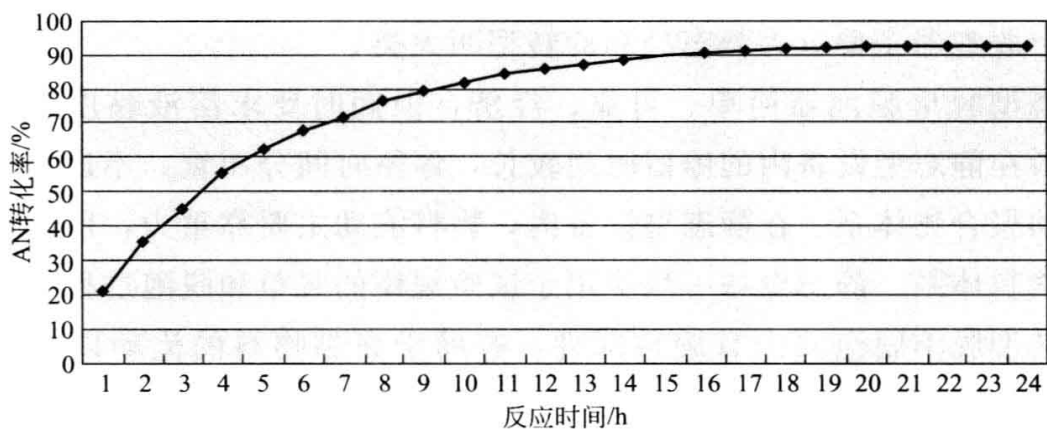


图 2.7 AN 转化率随反应时间变化曲线 (60°C)

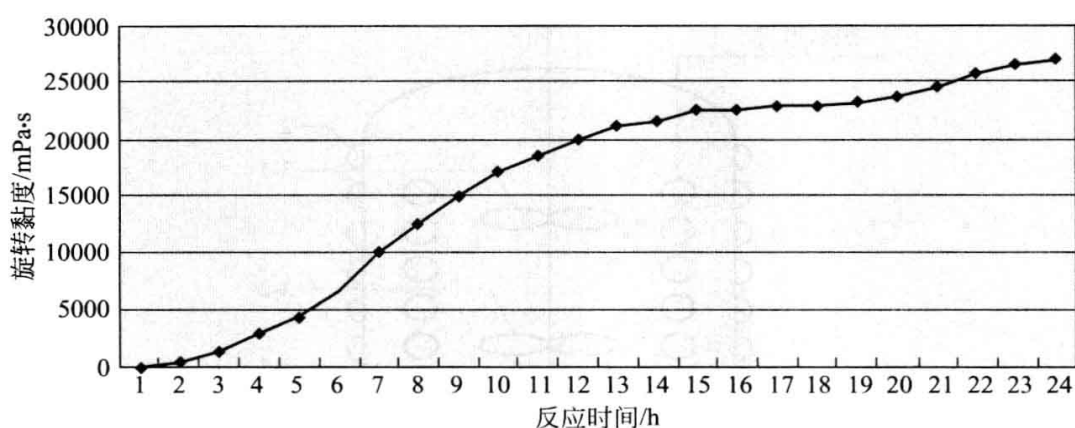


图 2.8 聚合物旋转黏度随反应时间变化曲线 (60℃)

从图 2.6~图 2.8 及表 2.1 可以看出, 按照以上设计过程所制作的 AN 间歇聚合反应釜结构合理, 温度可以满足 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的控温要求, 均质及撤热效果较好, 所得聚合液的分子量可控, 分子量分布 ≤ 2.5 , 适宜高性能碳纤维用 PAN 原丝的制备。

2.2 脱单脱泡器

为制得高性能的 PAN 原丝, 必须将 PAN 纺丝液中未反应的 AN 单体等低分子物和气泡脱除。脱单脱泡器就是实现该工艺目的生产设备。

2.2.1 脱单脱泡器种类

脱单脱泡器主要分为静态型和旋转型两大类。

静态型脱单脱泡器简单、可靠、经济, 但同时要求溶液黏度低, 易于流动。物料在静态型设备内的停留时间较长, 停留时间分布宽, 不适用于热力学不稳定的聚合物体系。在静态型设备内, 物料流动主要靠重力, 所以不适合于高黏度物料体系。静态设备一般应用于试验规模的脱单和脱泡过程。

旋转型脱单脱泡器内有旋转部件, 有助于高黏物料的流动以及传热和传质, 以提高分离效果。

可根据聚合物料体系的特性选取不同类型的脱单脱泡器, 如表 2.2 所示。

表 2.2 不同物料黏度采用的脱单脱泡器类型

分 类	设 备 类 型
低黏($<0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$)	降膜蒸发器、闪蒸蒸发器、离心薄膜蒸发器、流下液柱蒸发器等
中黏($0.1\sim 100\text{Pa}\cdot\text{s}$)	薄膜蒸发器、外套式蒸发器、蒸发器、单(或多)轴翼片式等
高黏($100\sim 5000\text{Pa}\cdot\text{s}$)	单(或多)轴螺杆式、蒸发器、轧辊式蒸发器、间歇混合设备等

2.2.2 PAN 原丝生产中使用的脱单脱泡器

根据碳纤维用 PAN 原丝生产的需要, PAN 纺丝液黏度一般为 $20\sim 100\text{Pa}\cdot\text{s}$, 属于表 2.2 列出的中黏度物系, 动态薄膜蒸发器比较适宜, 但静态脱单脱泡器也可使用。

中试试验装置使用的静态脱单脱泡器如图 2.9 所示。

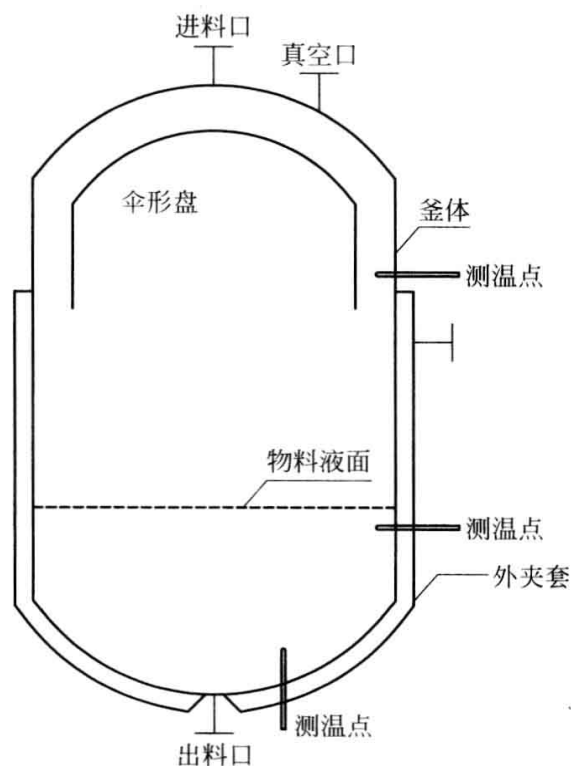


图 2.9 静态脱单脱泡器示意图

通过以上静态脱单脱泡器处理后的 PAN 纺丝液中的残余单体含量为 0.3% 左右, 基本可满足纺丝要求。为了进一步提高纺丝液的质量, 吉林石化公司百吨级碳纤维 PAN 原丝装置选用了旋转多层脱挥盘式脱单脱泡器, 将残余含量降至 0.1% 以下。结构如图 2.10 所示。

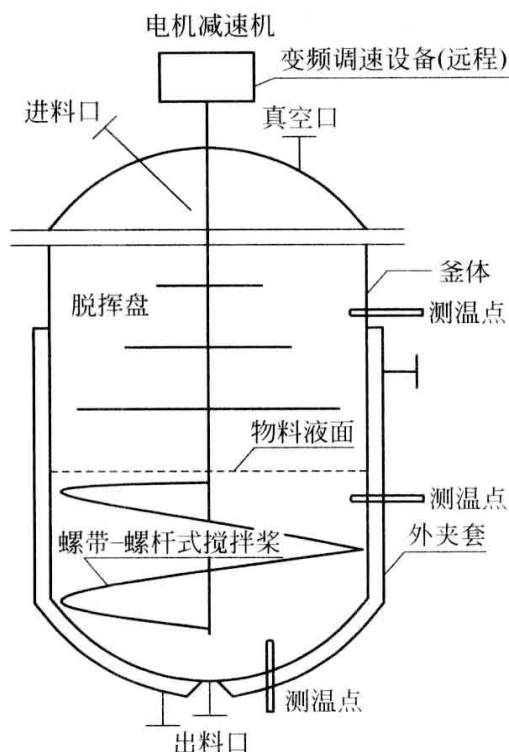


图 2.10 吉林石化公司百吨级碳纤维 PAN 原丝装置使用的脱单脱泡器结构

由图 2.10 可见，脱单脱泡器为立式结构，可通过夹套热水控制温度，其搅拌轴上部连接伞形脱挥盘（带有规则分布的小孔），下部连接螺带式搅拌器，采用变频控制。

PAN 纺丝液进入脱单脱泡器后落在顶层脱挥盘中，由于搅拌速度较低，纺丝液具有一定的黏度，造成其在旋转的圆盘上缓慢流动，形成覆盖整个脱挥盘的溶液薄膜。由于重力和旋转产生的离心力限制，纺丝液层厚度受限制，大部分从盘边缘或盘上设置的小孔落入下一级脱挥盘。该过程重复，直到纺丝液经过所有脱挥盘落入设备下部贮存区域为止。所有脱挥盘表面液体薄层和下落过程的液滴或液柱都能够成为分离场所，大大提高了气泡脱离体系的概率。在其中形成的气泡在真空驱动下快速通过由脱挥盘边缘与釜内壁构成的环形间隙，进入真空系统。

随着对纺丝液品质要求的提高，纺丝液黏度变化逐渐成为关注的重点，尤其是间歇聚合批次间衔接界面的物料对原丝品质影响较大。对高达数十吨的黏性物料进行的批次间混合很不现实，目前可取的方案是通过特定设备实现纺丝液的提浓，将最终纺丝液浓度稳定在一个合理范围。这与传统上的脱泡操作工艺目的虽然不同，但采用的设备比较接近，只是要求的分离水平较高，并具备调节能力。该工艺用途的实现将成为未来的脱单脱泡器设计中的关注因素。

2.3 纺丝机

纺丝凝固系统是 PAN 原丝制备过程中的最关键设备之一。纺丝凝固系统一般由纺丝机、凝固浴槽、凝固浴循环系统组成。

2.3.1 纺丝机的组成

纺丝机一般是由驱动电机、减速机、计量泵、过滤器、鹅颈管和喷丝头组成，如图 2.11 所示。通常生产碳纤维用 PAN 原丝凝固浴是由一台纺丝机带动一台或多台计量泵、一台凝固浴槽及一套凝固循环系统组成。纺丝机的电机一般采用永磁同步电机变频控制。计量泵一般采用精密齿轮计量泵，流量为 $2.4\text{mL} \cdot \text{r}^{-1}$ 、 $8\text{mL} \cdot \text{r}^{-1}$ 、 $15\text{mL} \cdot \text{r}^{-1}$ 、 $20\text{mL} \cdot \text{r}^{-1}$ 等，生产厂根据需要进行选择，国外比较著名的计量泵生产单位有德国的马尔、日本的川崎、英国的施耐克等。过滤器一般采用烛芯过滤器，如图 2.12 所示。滤器材质为 304，过滤精度为 $0.5 \sim$

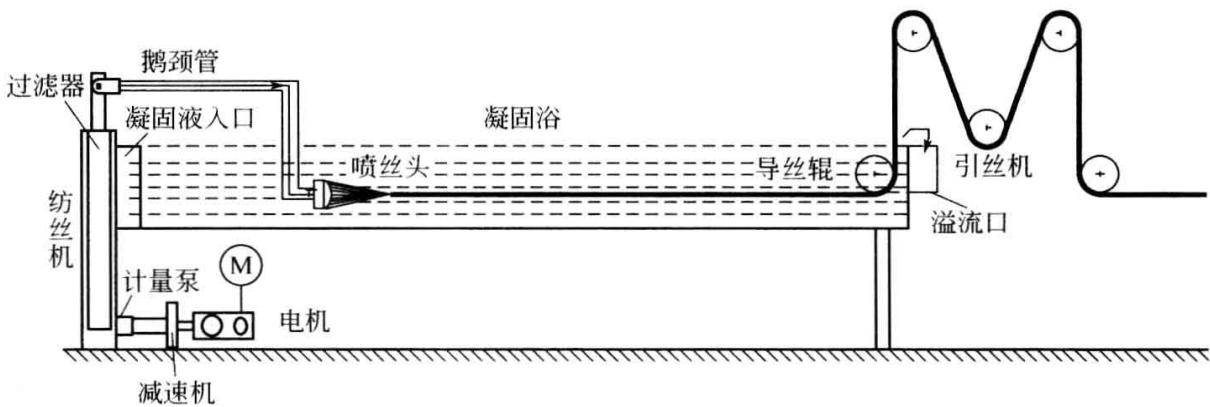


图 2.11 湿法纺丝凝固系统的组成

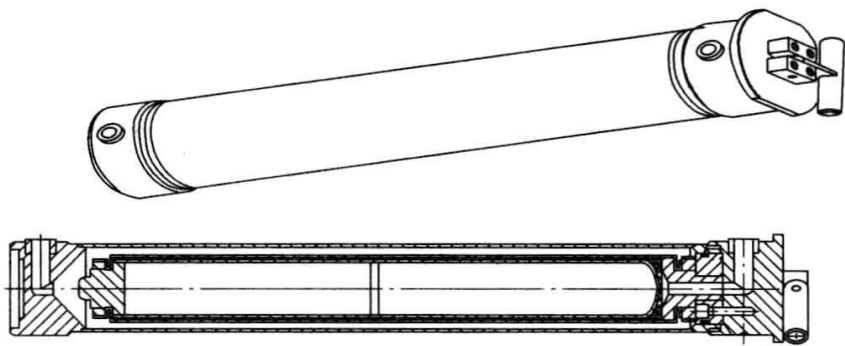


图 2.12 纺丝机用的过滤器示意图

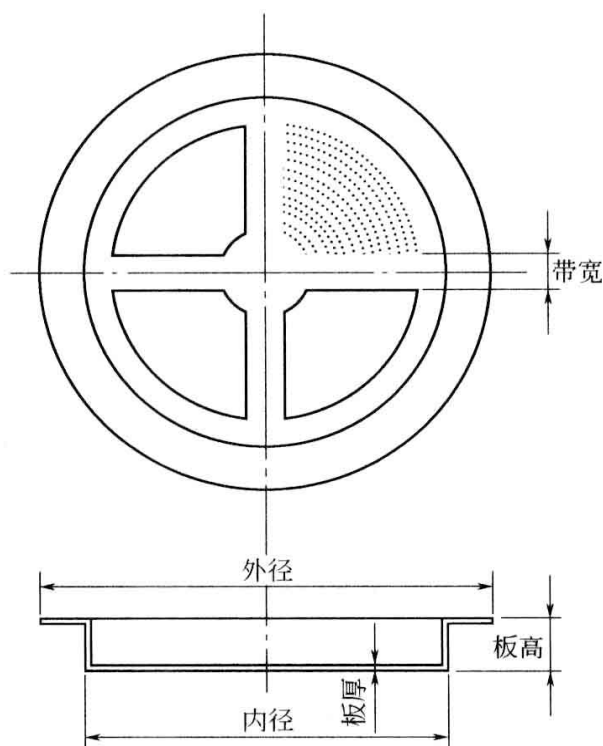


图 2.13 喷丝板的结构示意图

$5\mu\text{m}$ ，滤材采用比较常用的丙纶、涤纶斜纹过滤布。此种滤器更换方便，在原丝生产中普遍采用。过滤器和鹅颈管均采用热水夹套保温，并且内壁要抛光处理。喷丝头由喷丝头组件和喷丝板组成。工业化 PAN 湿法纺丝生产上的喷丝板通常采用钽材制作，孔径为 $0.05\sim 0.07\text{mm}$ ，长径比为 $1:(1.5\sim 2)$ ，板厚通常为 0.6mm 左右，表面光洁度小于 $0.02\mu\text{m}$ ，耐压 2MPa 。纺制 1K、3K、6K、12K 原丝使用带扇形分区的平板，如图 2.13 所示。

2.3.2 凝固浴槽的组成

湿法纺丝的凝固浴长 $3000\sim 4000\text{mm}$ ，每个甬道宽 $160\sim 170\text{mm}$ ，深

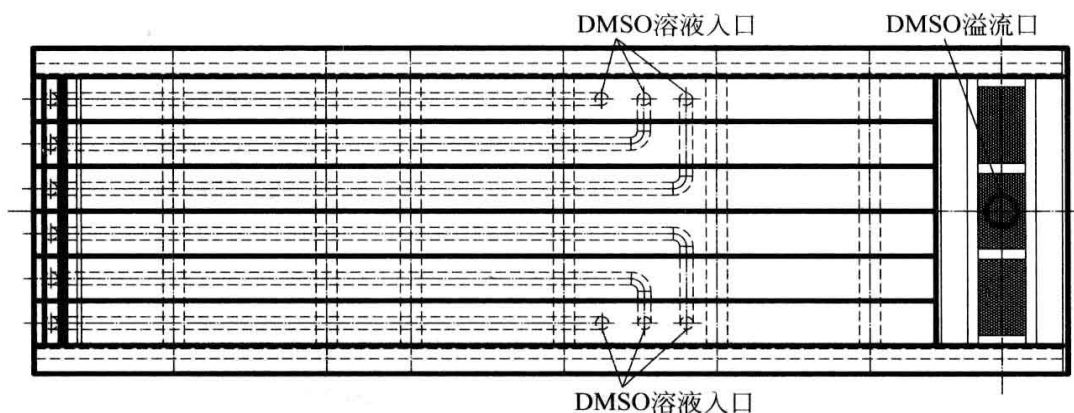


图 2.14 6 纺位湿法纺丝凝固浴槽示意图

300mm，材质为 SUS304 不锈钢。图 2.14 所示为 6 纺位的湿法纺丝凝固浴槽的示意图，凝固浴槽中间由 5 块均匀分布的隔板将凝固浴槽分成 6 个底板水平或有一定倾角的甬道，凝固浴槽的宽度可达 1000mm，同时设有凝固液的入口和溢流口及凝固浴出口导丝辊。每个甬道有 1 个凝固液的入口，它位于凝固浴槽纺丝机一端，凝固液溢流口位于凝固槽的出口端。喷丝头浸在凝固液中，凝固液的流向与纤维的运行方向一致。

2.3.3 凝固浴循环系统的组成

凝固浴循环系统由一个循环槽（带用于加热的换热器）、循环泵、循环液冷却器、在线浓度仪及有关控制阀等组成，实现温度和浓度的自动控制。凝固浴循环槽容积一般在 250L 左右，材质为 304。图 2.15 所示凝固浴循环系统流程为吉林石化公司 DMSO 法 PAN 原丝生产装置凝固浴循环流程简图。

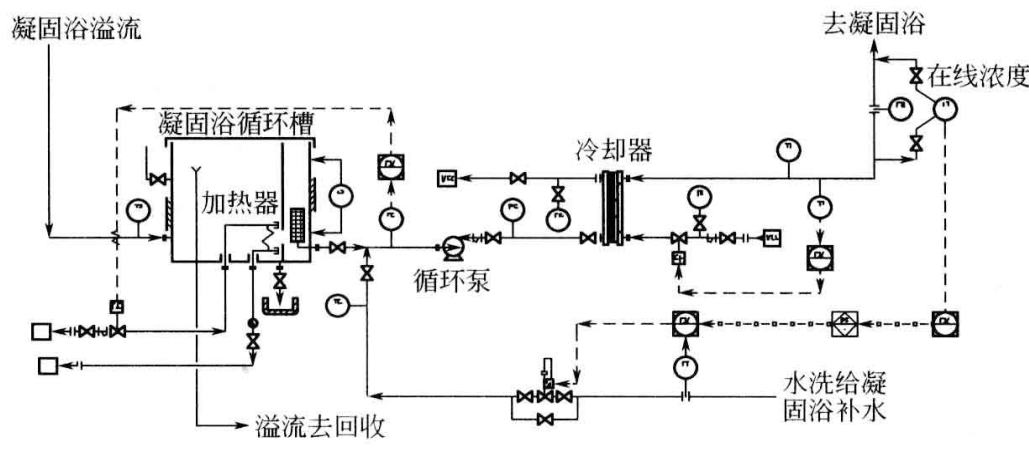


图 2.15 凝固浴循环系统流程简图

2.3.4 凝固浴的布置形式

目前，湿法纺丝凝固浴的最基本的布置形式为单台纺丝机和单台凝固浴槽及导丝辊组成，如图 2.11 所示。这种排布方式存在的问题是：单线产量低，生产成本低。若要提高原丝的产量，只能靠克隆另外一条生产线。这样必将增大厂房、设备投资。为了克服凝固浴排布的上述缺点，吉林石化公司在国内首次开发出了凝固成型单元多级并联组合系统，减少了设备投资，提高了单条纺丝线的产量，并在吉林石化公司百吨级 DMSO 法 PAN 原丝生产线上得到应用。吉林石化公司现有百吨原丝装置的凝固成型系统由 4 台纺丝机和 4 台凝固

浴组成，4 台纺丝机和 4 台凝固浴呈两级并联的排布方式进行组合。其中，每台纺丝机配备 6 台计量泵，与其配套的凝固浴槽内设置 6 条甬道，因此，整个凝固成型系统包含 24 个纺位。吉林石化公司工业化纺丝机及凝固浴的布置如图 2.16 所示。

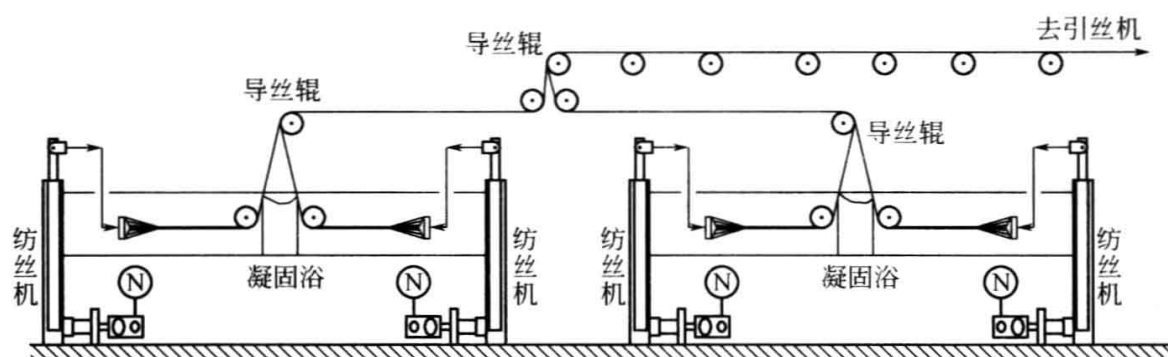


图 2.16 工业化纺丝机及凝固浴的排布方式

图 2.16 中，每一组纺丝机及凝固浴系统中的两台纺丝机及凝固浴相对排布，相对的 2 台凝固浴槽尾部通过溢流槽相连接。两组纺丝机及凝固浴系统再以并联排布，最终形成了两级并联排布的组合方式。每台凝固浴中设有 6 条甬道，形成了 24 纺位的纺丝生产线。经凝固成型的初生纤维在引丝机的驱动下，经三组导丝辊和若干个导丝托辊导出凝固浴。三组导丝辊的作用是保证各纺位纤维路径一致，成型效果一致。在同等纺速条件下，图 2.16 所示的排布方式的产量将是单台纺丝机及凝固浴排布方式的 4 倍。

2.4 水洗机

水洗机是碳纤维原丝生产过程中的关键设备之一，水洗机的作用是将凝固成型后的初生纤维中的残余溶剂清洗出去，若纤维中的残余溶剂含量过高，将影响后部的牵伸及干燥效果。对水洗工艺的技术要求是，水洗后纤维中的残余溶剂含量控制在 0.08% 以下。

2.4.1 水洗机的组成

水洗机由水洗槽前后驱动辊及压辊、水洗槽（含蒸汽或电加热器）、循环槽、自身循环泵及喷淋装置和槽盖等组成。如图 2.17 所示为国内吉林石化公司百吨 DMSO 法 PAN 原丝生产线水洗机的组成示意图。该水洗槽宽 1100mm，

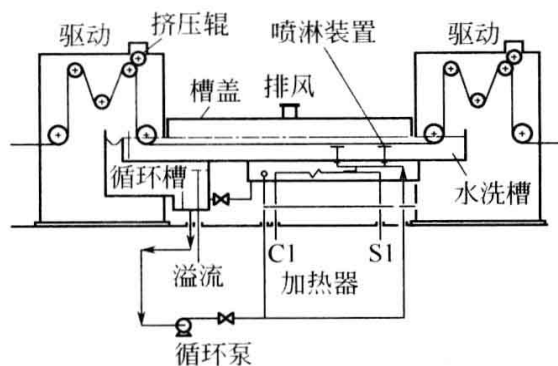


图 2.17 水洗机的组成示意图

长度 3500mm，有效浸长 3000mm，槽盖能够上下开启并设有排风口，槽盖兼具节能和防尘的作用。

2.4.2 水洗机的排布方式及特点

目前，碳纤维用聚丙烯腈原丝生产过程中的水洗系统是多段逆流水洗系统，即多台水洗机平面排布，平面布置的水洗机一字排列，并且各水洗槽之间通过溢流管依次连通。图 2.18 所示为吉林石化公司百吨原丝生产线水洗机的平面布置示意图。该水洗机布置及水洗工艺特点是：采用逆流水洗方式，即水洗用水（脱盐水）由后向前依次流经各水洗槽，纤维运行方向与水洗水的水流方向相反；后面水洗槽溢流口连接至其前端的水洗槽的进水口，最后端的水洗槽的进水口为整个水洗系统的进水口，最前端的水洗槽的排水口为整个水洗系统的排水口。经蒸汽加热器加热的水洗热水由槽体底部向槽内补水。每个水洗槽内的水洗水通过循环泵实现自身循环，同时，每个水洗槽内设有喷涌装置。在每一个水洗槽的出丝口设有挤压装置，以便将纤维中的水分和溶剂挤出，以减轻下一级水洗负担。水洗槽槽体设有能上下开启的活动盖，水洗槽内的循环装置、喷淋装置及温度、流量的自动控制一体化设计，不仅外形美观、结构紧凑，同时水洗高效、节能、环保。具体说，该水洗系统工艺及结构具有以下

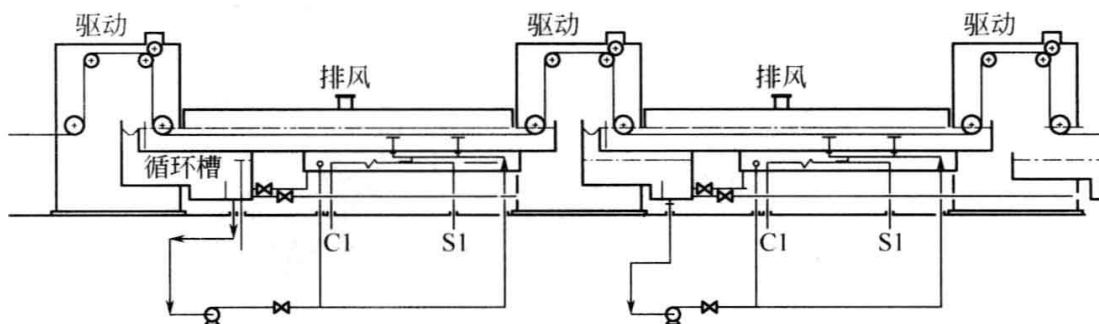


图 2.18 多台水洗机平面布置示意图

特点。

- ① 外形美观，结构紧凑，丝束等幅运行，易于操作和巡检。
- ② 采用多级梯度热水水洗，利于提高水洗扩散系数，从而提高水洗效率。
- ③ 水洗时间合理，有利于提高扩散系数，从而提高水洗效率。
- ④ 采用逆流补水，加快了水洗水和溶剂的扩散速率，从而提高水洗效率。
- ⑤ 水洗槽内设有上喷的喷涌装置，提高了水洗效率。一方面促进了热量交换；另一方面在一定程度上打破了水的层流状态，形成紊流状态，从而缩短了扩散路程。
- ⑥ 每级水洗槽的驱动辊上装有挤压辊（辊外面包橡胶层，采用汽缸加压），将水洗后丝束中的残余溶剂挤出，防止丝束中过多的溶剂进入下一级水洗槽中，减轻下一级水洗负担。
- ⑦ 第一级水洗槽溢流的含有一定溶剂的水洗水一部分将作为凝固浴的稀释用水，剩余部分将送至溶剂回收单元，对溶剂进行回收利用。

2.5 保压蒸汽牵伸箱

保压饱和蒸汽牵伸箱是实现碳纤维用 PAN 原丝高强度、致密化和细旦化的关键设备。特别是对高分子量的纺丝液进行纺丝时，采用保压饱和蒸汽对干燥后的原丝进行牵伸是必不可少的关键步骤，采用高压饱和蒸汽牵伸要优于过热蒸汽牵伸。在同样的牵伸倍数下，前者所用张力比后者要小，易于消除毛丝，纤维的纤度均一性也好。这主要是因为前者有水分子的塑化作用和湿热作用，而后者主要是靠热作用。

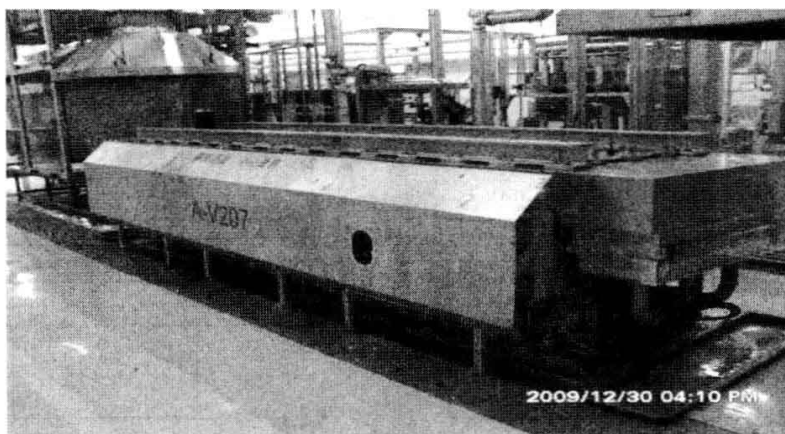


图 2.19 吉林石化公司 PAN 原丝生产线中的蒸汽牵伸箱

2.5.1 保压蒸汽牵伸箱的组成

图 2.19 所示为吉林石化公司 PAN 原丝生产线中的蒸汽牵伸箱。此蒸汽牵伸装置箱体是由热变形小的铝合金制成，箱体由上下两部分组成，上下两部分由气动锁相连，通过液压系统操纵气动锁，可以将上下两厢体打开。上下两厢体的间距为 1~10mm，根据生产原丝的规格不同，可适当进行调整。牵伸箱下箱体的中间为牵伸区，两端为迷宫式密封区和排气区，同时在牵伸箱的出、入口安装有自由辊，箱体的最大宽度为 1100mm（可满足 24 束 12K 原丝同时通过），长度可达 4~6m。图 2.20 所示是工业化生产采用的保压蒸汽牵伸箱的结构示意图，此牵伸箱的牵伸区长 500~800mm，可保压达 0.5MPa。

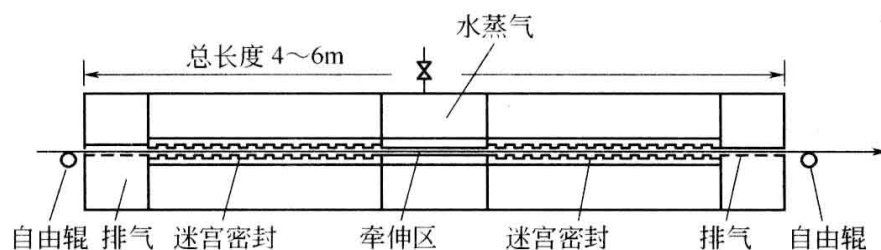


图 2.20 保压蒸汽牵伸箱的结构示意图

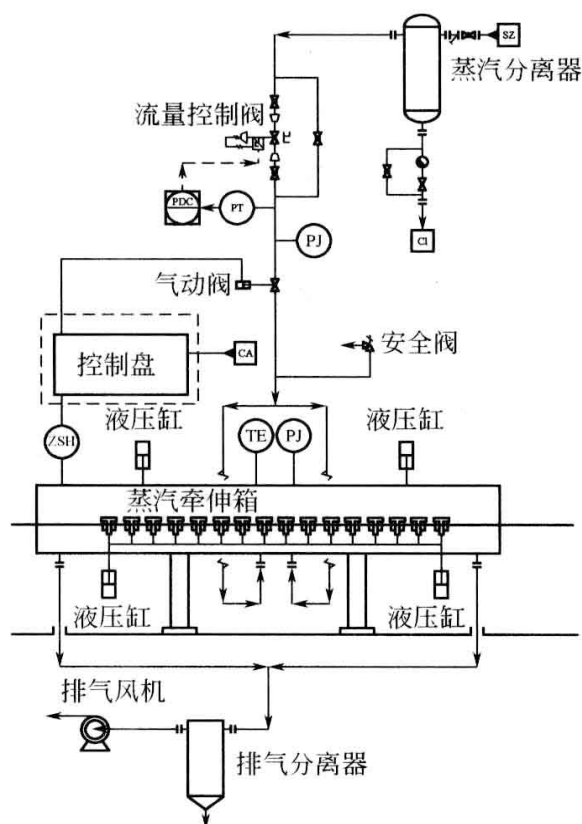


图 2.21 蒸汽牵伸箱流程简图

2.5.2 保压蒸汽牵伸箱的辅助装置

图 2.21 所示为蒸汽牵伸箱的流程简图。从图 2.21 可以看出，蒸汽牵伸箱的辅助装置主要由蒸汽分离器、流量控制阀、气动阀、控制盘、控制液压缸的液压泵、排气分离器和排气风机组成。

2.6 氧化炉

吉林石化公司经过几十年的碳纤维研究及生产，先后使用过不同加热方式和送风形式的氧化炉，其中有国产氧化炉，也有进口氧化炉。

(1) 20 世纪 80 年代从英国 RK 公司引进的每年百吨碳纤维生产线氧化炉

加热方式：电加热，热风循环；

送风方式：炉腔内为侧向送风；

丝束运行方式：炉内多层走丝；

使用效果：由于循环风道和炉口密封设计存在缺陷，炉内的温度均匀性较差，无法生产出高品质的碳纤维，并且生产极不稳定，现已拆除。

(2) 20 世纪 90 年代 $5\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳纤维中试线氧化炉（自行设计，国产）

加热方式：电加热，远红外板加热为主，新风预热为辅；

送风方式：炉腔底部送风，炉两端排风；

丝束运行方式：炉内单层走丝；

使用效果：采用远红外板加热的控温方式，尽可能使炉内的温度均匀，在有效加热温区内温度偏差在 10°C 以内，可以生产出合格的碳纤维；但由于炉口的密封形式简单和炉内补充的新风风量较小，此氧化炉抗环境干扰能力较弱，并且只能用于小批量的实验性生产，不能满足连续稳定的大生产要求。

(3) 2008 年建成投产的 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳纤维中试线氧化炉（台湾聚川公司制造）

加热方式：电加热，热风循环；

送风方式：上下垂直送风；

丝束运行方式：炉内单层走丝；

使用效果：炉内为热风循环加热，纤维在上下垂直对吹的热风作用下进行氧化，炉内温度均匀性好，在有效加热温区内温度偏差在 4°C 以内，同时能够

及时带走反应产生的热量和反应副产物，但由于炉内单层走丝，设备造价较高，在相同生产能力条件下，与其他炉腔内多层走丝的氧化炉相比，炉膛相对较高，并且炉内单层走丝不适宜大规模的工业化生产。

(4) 2009 年建成投产的每年百吨（以 3K 计）碳纤维生产线的氧化炉（美国利兹勒公司制造）

加热方式：电加热，热风循环；

送风方式：左右侧向送风；

丝束运行方式：炉内多层走丝；

使用效果：炉内为热风循环加热，纤维在侧向循环的热风作用下进行氧化，炉内温度均匀性好，在有效加热温区内温度偏差在 4°C 以内，同时能够及时带走反应产生的热量和反应副产物，此氧化炉适宜大规模的工业化生产。

典型的氧化炉如图 2.22 所示。

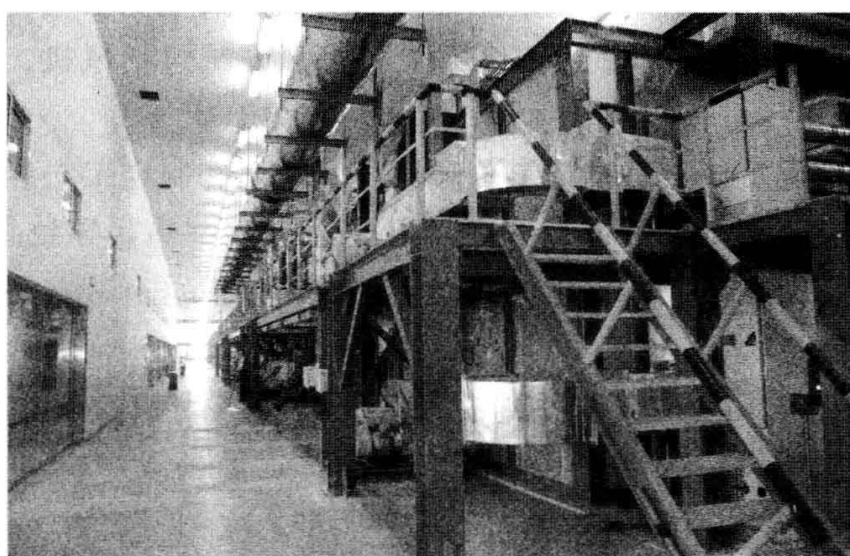


图 2.22 典型的氧化炉

2.6.1 氧化炉的设计原则

氧化炉包括炉体部分、循环风系统、加热系统、排风系统、导丝系统。

2.6.1.1 炉体

氧化炉的炉体部分由内炉板、保温层、外炉板、炉端密封系统及框架构成。炉体内部设置空气分配器、回风网板，使循环热风能够保持均匀分布。内炉板材质通常为渗铝钢板、不锈钢。保温材料一般采用耐温 300°C 以上的石棉纤维或陶瓷纤维。外炉板通常为碳钢材质。

炉端密封系统的形式包括空气锁密封、窄缝密封、正负气压管密封等。常见的炉端密封结构如图 2.23 所示。

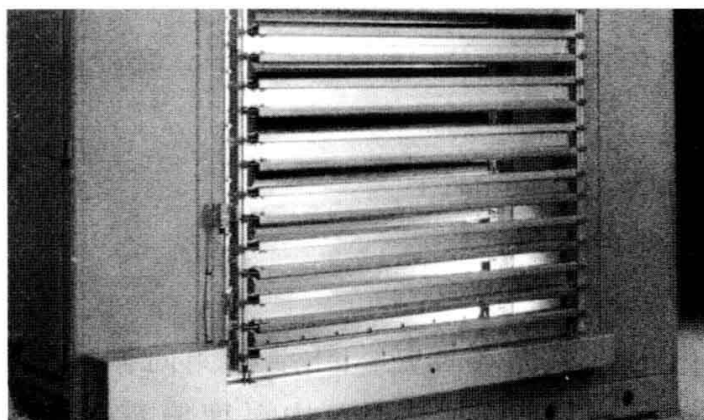


图 2.23 常见的氧化炉密封形式

2.6.1.2 循环风系统

循环风系统是氧化炉的重要组成部分，可以有效地使氧化炉内形成均匀的等温带，是实现预氧化反应的必备条件。循环风系统包括风机、风管、过滤器及加热器。

如何及时带走反应热是设计氧化炉循环风系统和制定工艺参数的一个重要指标。如果反应热不能及时带走，必然造成过热和蓄热，导致纤维烧焦断丝，甚至着火燃烧。因此，大型氧化炉的循环风形式包括垂直、水平纵向、侧向送风三种形式。

循环风量及其风速的调整可通过风管上的阀门或者变频器电机调速来实现。为了防止循环风在局部聚集引起火灾爆炸，炉内或炉端可设置灭火水龙头，或 N_2 、 CO_2 灭火装置。

为了满足工艺要求，设计循环风系统时要注意风量、风温、风向和风速等参数。

2.6.1.3 加热系统

预氧化温度范围在 $180\sim 300^{\circ}C$ ，温度形成梯度，由低温逐渐到高温，使纤维逐步进行氧化。要求炉膛内的任何一点的温差在 $\pm 4^{\circ}C$ 之内，纵向的恒温区即等温带应为总炉长的 90% 以上，满足充分利用内炉膛的有效空间的要求。为制得氧化程度一致的均质预氧丝，氧化炉不仅要使温度场均匀，而且要形成所需的温度梯度分布。一般串联 2~3 个氧化炉，有的厂家配备 5 个氧化炉，吉林石化公司配备的氧化炉为 2~3 个，每个氧化炉又分为多个温区，每个温区对应不同的温度和停留时间。加热方式多为电加热，还有采用热油加热或燃烧天然气加热，近年来较为先进的是采用射频负压软等离子法加热。

2.6.1.4 排风系统

为了保证使氧化过程中持续有新鲜空气补充，需要将氧化循环风中的部分气体作为废气排放。氧化炉排风系统一般设置在每个循环区域的上部。排风系统包括排风管道、风机、过滤器等。风机为变频控制，排气量可以根据工艺要求进行设定。

氧化排风系统的主要作用是将氧化废气送入焚烧炉。

2.6.1.5 导丝系统

氧化炉的导丝系统包括氧化炉两端导辊及驱动。氧化炉的两端配有多个平行度极高的导辊，纤维通过导辊在氧化炉中往复通过，工业化的大型氧化炉纤维在炉内的往复层数在 17~23 层之间，需要在氧化炉两侧配备双倍层数的导辊。纤维在摩擦力的作用下通过驱动的牵引向前运行，导辊的材质一般为碳钢，为避免纤维受到损伤，导辊表面需进行镜面抛光处理并镀硬铬，要求其径向同心度要好，在安装方面要保证高精度的平行度和垂直度，辊端的轴承启动力矩要小。

1963 年，英国航空研究所（RAE）的瓦特（W. Watt）等人在预氧化过程中施加张力牵伸，打通了制造高强度碳纤维的技术流程，可见对纤维进行张力控制极为重要。在预氧化初期（低温区）实施正牵伸，抑制物理收缩而引起的解取向；在高温区则实施负牵伸，控制纤维的化学收缩，但不能让其自由收缩。实际工业化装置中，根据工艺的不同需求，氧化炉端导辊可以设计成主动或被动形式。主动形式的氧化炉端的导辊部分或全部采用驱动控制，驱动方式为单辊驱动或多辊联动（一个电机以齿轮或链条传动的方式驱动多个导辊），通过调整驱动电机的转速来控制纤维的张力。被动形式的炉端导辊只安装在炉两端，依靠纤维张力自行调节转动。

2.6.2 结构形式

吉林石化公司使用的氧化炉主要有两种：一种是采用远红外板加热为主、新风预热为辅的管式氧化炉；一种是热风循环加热的氧化炉。从热风循环路线分有侧向吹、垂直吹和纵向吹等形式。

2.6.2.1 管式氧化炉

管式氧化炉的加热元件一般为远红外线加热板，在炉膛的外部，通过热辐射对炉膛内的纤维加热，炉膛由多个独立的扁平金属腔体上下叠加构成，在每个腔体的上下安装有远红外线加热板，每个腔体之间用保温层隔开，可实现每

个腔体独立控温，在腔体的底部开有均匀分布的小孔，预热后的新鲜空气由此小孔吹入炉膛内，并由炉膛两端排出，以提供氧化反应所需的氧和带走反应产生的副产物。管式氧化炉由于是远红外线加热板在炉膛外通过辐射使炉膛内加热到工艺温度，因而温度不均匀，并且由于新风的风量较小（如加大风量，能耗较高），炉内无循环的热风，纤维上的反应热不能及时带走，影响纤维的质量，不适宜大规模的工业化生产，一般只应用于小型或试验线中。目前较为先进的氧化炉都是采用热风循环加热式氧化炉。

2.6.2.2 热风循环的氧化炉

三种不同吹风方式的氧化炉循环热风都是经过过滤器到达循环风机，加热元件位于循环风机与炉膛连接的风道内，循环热风经过加热元件时被加热到工艺温度，之后进入风道，从风道再进入炉膛，在炉膛内与丝束进行热交换，发生预氧化反应，同时带走生成的副产物及反应热。从炉膛出来的热风进入回风道，在回风道中一部分热风通过排风机排入焚烧炉进行焚烧，绝大部分进入循环风机再次进行加热循环，并在循环风机的入口补充新鲜空气。

(1) 侧向吹风式氧化炉

侧向吹风式氧化炉炉膛结构示意图见图 2.24，吉林石化公司现有百吨碳化装置的氧化炉即为此种结构形式。从图中可以看出，循环热风从炉膛的一侧进入炉膛，从炉膛另一侧排出。这种方式中，风的流动方向与丝束运行方向垂直，热风从丝束层之间穿过，因此热风流动性较好，容易带走反应热及反应副产物。但是当炉膛宽度较宽时，由于预氧化反应是放热反应，反应热会被热风带走，将造成炉膛出风端温度偏高，即容易形成炉膛横向温度分布不均，同时排风侧的反应副产物的浓度也会偏高，从而造成炉两端的丝束的性能不一样。虽然目前生产厂家采用交错吹风方式，但对于大宽度炉膛的氧化炉来说，此问题还是难以避免。设备制造厂家以美国 Litzler 公司为代表。

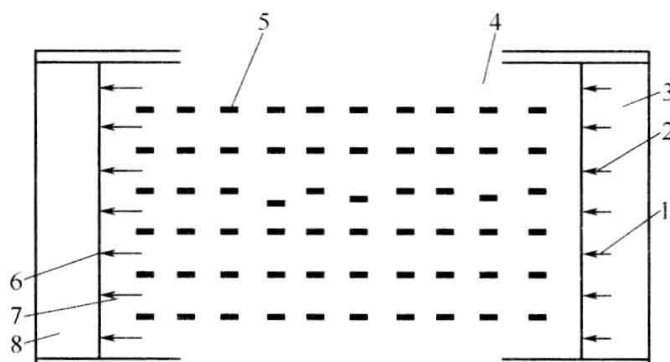


图 2.24 侧向吹风式氧化炉示意图

1—进风口；2—循环进风方向；3—进风分配腔；4—炉膛；5—纤维；
6—回风口；7—循环回风方向；8—回风腔

(2) 垂直吹风式氧化炉

垂直吹风式氧化炉的进风腔在炉膛上方，回风腔在炉膛下方，循环热风从上部进入炉膛后，穿过最上层丝束到达下一层丝束，这样层层穿过，到达炉膛下部后进入回风腔，再吸入循环风进行循环。图 2.25 所示的即为典型的垂直吹风式氧化炉炉膛内循环风示意图。国内的部分碳纤维生产企业使用或正在计划使用垂直吹风式氧化炉，设备制造厂家以德国的 Esennman 公司为代表。

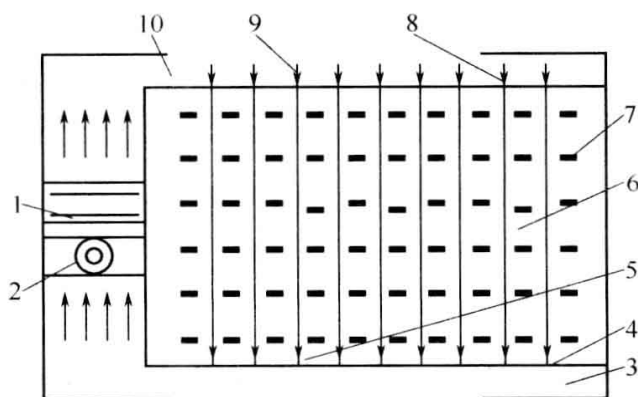


图 2.25 垂直吹风式氧化炉示意图 (一)

1—加热器；2—循环风机；3—回风腔；4—回风口；5,9—循环风的方向；
6—炉膛；7—原丝；8—进风口；10—进风分配腔

垂直吹风式氧化炉炉膛内部风的流向是由上到下，因此对每一层来讲其横向温度均匀。在生产小丝束碳纤维时由于丝束间的相对间隙较大，产生的副产物小分子及反应热也容易带走。但是当生产大丝束的碳纤维时，由于丝束较宽，丝束与丝束间的空隙相对就变小，这样就容易造成丝束对垂直热风的阻力加大，热风难以从丝束层间穿过，从而造成氧化炉内在垂直方向上温度场和气氛场的不均匀，影响碳纤维的质量。因此，垂直吹风式氧化炉只适于生产 48K 以下的小丝束碳纤维。同时，运行的纤维之间需要定位（一般使用槽辊使纤维定位），以保证纤维之间有一定的间隙使热风从上而下顺利通过。

图 2.26 是另一种形式的垂直吹风式氧化炉，吉林石化公司现有 $10\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 碳化试验线的氧化炉即为此种结构，设备制造厂家为台湾聚川公司。这种氧化炉炉膛内有很多隔层，分别隔成进风腔、回风腔、走丝腔。每一个走丝腔内有 1~3 层丝束通过，热风从丝束的上下相对吹出，并回到回风腔，这样就保证每一走丝腔都是独立吹风、独立回风，丝束层之间的热风循环彼此不受影响。走丝腔上下热风进入后与丝束充分接触，并与丝束发生热交换，促使氧化反应进行，反应产生的热量及副产物小分子及时由热风通过回风口到达回风腔。这种氧化炉各处温度分布都比较均匀，反应热及小分子都容易带走，但炉膛内结

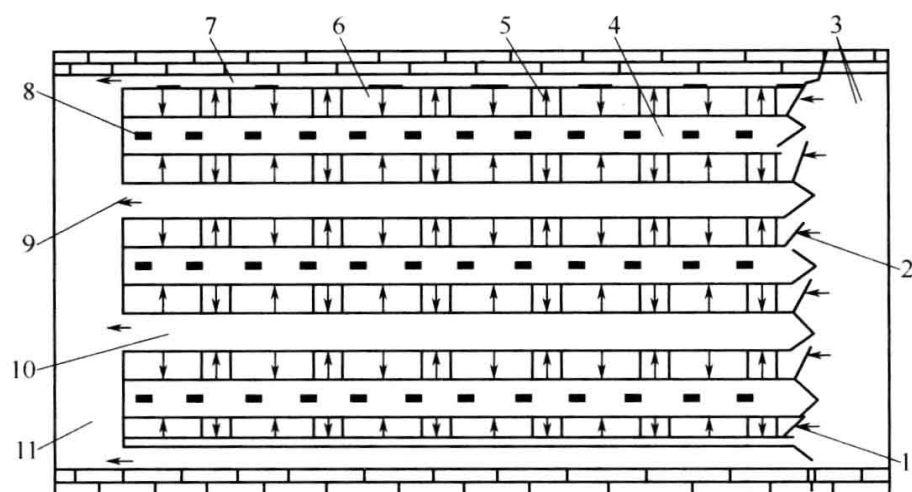


图 2.26 垂直吹风式氧化炉示意图 (二)

1—风量分配器；2—循环进风；3—进风腔；4—走丝腔；5—回风口；
6—进风口；7,10—回风道；8—纤维；9—循环回风；11—回风腔

构复杂，丝束层的间距加大，炉膛相对空间要大，循环风机的配置较多，运行维护比较困难，设备投资较高。适用于中试以下的试验装置，对于大规模的生产装置不适合。

(3) 水平纵向吹风式氧化炉

水平纵向吹风式氧化炉的风向与丝束的运行方向平行。如图 2.27 所示，循环风在循环风机的作用下从炉膛的中央吹向两侧，循环热风在丝束层之间平行穿过。这种方式的热风流动性较好，容易带走纤维的反应热及反应的副产物。这种氧化炉更适合大丝束或丝束排布密的碳纤维生产，因此生产效率较高。此种结构的氧化炉进风孔板处的风速较高，可达 $4 \sim 6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，是否对纤维的质量产生影响有待研究，并且热风是向着炉两端的出口吹，热风会溢出，

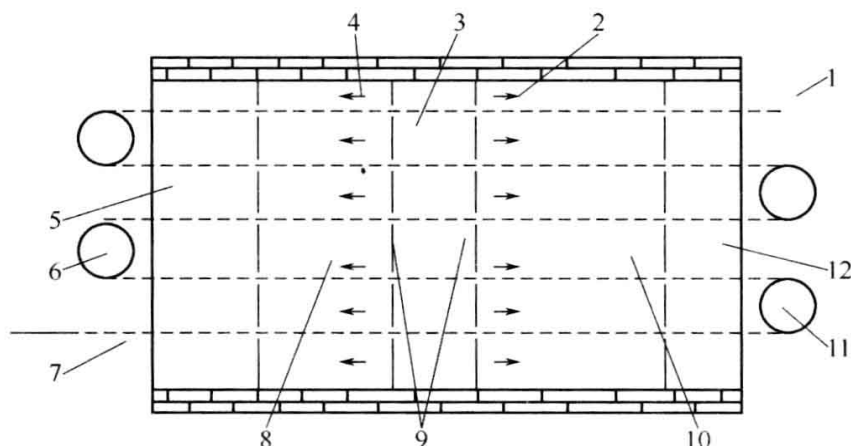


图 2.27 水平纵向吹风式氧化炉示意图

1—纤维出口；2, 4—循环风的方向；3—送风腔；5, 12—回风腔；
6, 11—导辊；7—纤维入口；8, 10—炉膛；9—进风孔板

增加能耗，废气溢出量大，同时，也增加操作的不确定性。但如解决好上述问题，对于大丝束的碳纤维生产，此种结构的氧化炉仍是比较理想的选择。水平纵向吹风式氧化炉被美国、欧洲部分厂家使用，设备制造企业的代表为美国 Despatch 公司。

不同吹风方式的氧化炉有着其各自的特性，适应不同的氧化工艺、不同规格的丝束和不同产量的装置。因此在对氧化炉进行选型时，应该根据工艺、丝束规格、产量、投资成本等合理选择氧化炉，在保证预氧化产品质量的前提下，以实现经济高效地运行。

2.6.3 防火措施

氧化反应为放热反应，如果纤维蓄热、过热会使纤维烧断，严重时会引起着火。一般的大型预氧化炉都设有自动灭火装置，防止着火。当炉内温度出现异常并超过设定值时，通过炉内的温度检测仪器，自动切断加热系统；情况严重着火时，自动或手动开启灭火系统进行灭火。灭火系统，有的用水，也有用氮气或者二氧化碳。用气体比用水好。

2.6.4 发展趋势

氧化工艺是整个碳化生产过程的瓶颈，氧化工序所需要的停留时间约为低温碳化阶段的 20 倍，高温碳化阶段的 35 倍。因而，采用合理的氧化炉炉型，优化设计预氧化的加热方式是提高碳纤维生产效率的有效途径之一。

当前，碳纤维生产中预氧化均采用直通式热风炉进行处理，预氧化停留时间 40~75min，传热传质效果不佳。为了克服传统炉型的不足，提高传热效果，缩短纤维在氧化炉中的停留时间，开发出了流态化氧化炉和等离子体加热氧化炉。

(1) 新型流态化氧化炉

山东大学高学平研制了一种新型流态化氧化炉，并对其特性进行了系统检测。流态化炉采用气固流态化技术，利用气-固-固传热方式提高传热、传质的效率，降低能耗，鼓入的风能够瞬时带走反应热，有利于反应的进行。在所有流态化状态之中，散式流态化具有最高的传热、传质效率，同时在预氧化工艺中要求固体颗粒不断随机运动，床层温度、粒度分布和气体浓度趋于均一，因此采用散式膨胀床。根据预氧化走丝特性，可设计为矩形截面流态化氧化炉（见图 2.28）。

流态化氧化炉由流态化炉体、布风装置、流态化粒子、供风装置、密封装置以及清洗设备组成，如图 2.28 所示。

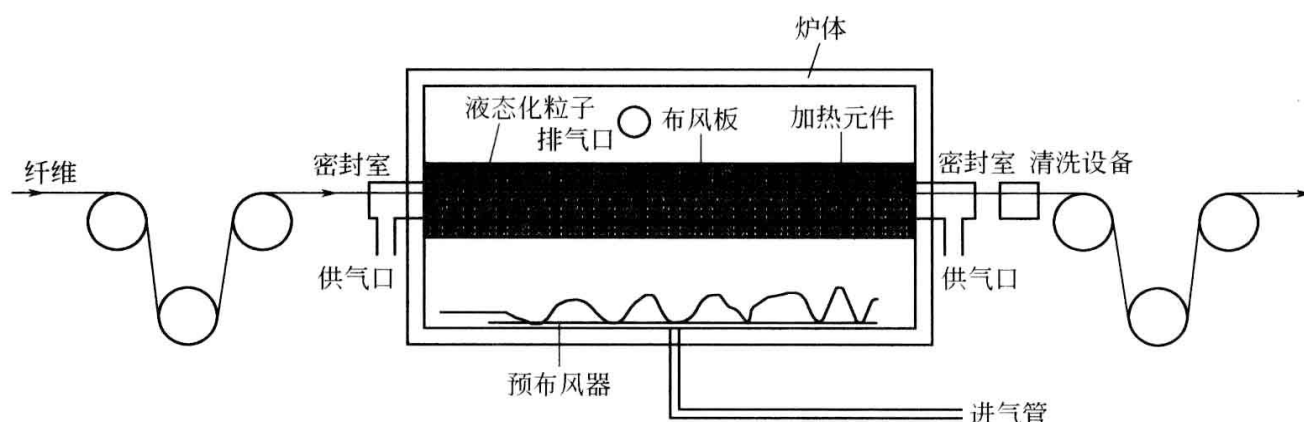


图 2.28 流态化氧化炉

鼓入的空气经过进气管，在预布风器的作用下使气体均匀等压分布在布风室中，并在布风室中加热到需要的温度。热风再经过布风板进入炉膛，把炉内粒子流态化并加热。纤维从悬浮的粒子中穿过，在气-固-固接触的过程中完成反应。在进丝口和出丝口处有加压密封舱，防止粒子漏出。在粒子与纤维接触的过程中，粒子难免会夹杂到纤维中，因此需要清洗设备来清除杂质，避免纤维受污染。清洗分三道组合进行：空气吹流、超声波清洗、液体洗净。

通过系统检测，设定走丝速度为 $0.16\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，走丝温度设定为 190°C 、 210°C 、 240°C 、 270°C 共 4 个温区，丝束的有效预氧化停留时间不超过 20min，大大缩短了预氧化时间。

(2) 等离子体加热氧化炉

碳纤维从 19 世纪 60 年代实现工业化发展至今，氧化炉的加热方式一直以电炉法为主，另外也有采用油和天然气为燃料进行加热的方式。但这些方法均属于间接传导加热，其存在着明显的缺陷。第一，产品的表里不一。也就是材料科学界所说的“皮芯”现象。由于“皮芯”结构的存在，使得纤维对力学性能的贡献仅止于一个“皮层”，因此纤维的力学性能达不到理论值。第二，间接加热的热效率很低。先加热发热体（如加热器），再传递给媒介（循环热风），最后加热纤维，系统热效率不到百分之几，导致加工成本上升。第三，热惯性大。每变化 1°C 需要较长的热平衡时间，因此对纤维不能做即时的动态调整。随着现代加工技术的飞速发展，可供选择的加热方法非常多，如电磁场、等离子、激光、电子束、离子束、辐射等加热方法，在其中可以找到解决上述弊端的理想方法。

经过理论探索 and 小型原理性试验，射频负压软等离子法用于 PAN 原丝预

氧化制造碳纤维的方法，不但是完全可行的，而且与传统方法比较具有明显的优势。如图 2.29 为等离子氧化炉的工作原理示意图。在系统中通过高频发生器将氧气电离形成一种特殊的物质形态，即等离子体。等离子体的活性比分子和中性原子大得多。例如氧离子的活性远大于氧分子和中性氧原子。常温常压下中性氧不能起反应的过程在离子状态下都能实现氧化。又由于离子的体积小于分子，所以在有机物的分子链空间的渗透能力比分子氧要强得多，因此“皮芯”现象也得到了缓解。如果担心离子的动能大，对 PAN 的分子结构有破坏性，可滤除大动能离子，只保留弱离子，即软等离子。这就是射频负压软等离子预氧化的技术原理。通过试验表明：反应区温度为 120℃、180℃ 和 220℃（调节射频输出功率或者调节反应区的气体压力都能达到温度调节的目的），较传统的氧化炉 200~280℃ 的控制温度要低很多，节约了能源；走丝速度可达到 $12\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ，比传统的 $5\sim 9\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 的运行速度快很多，提高了产量，降低了生产成本。

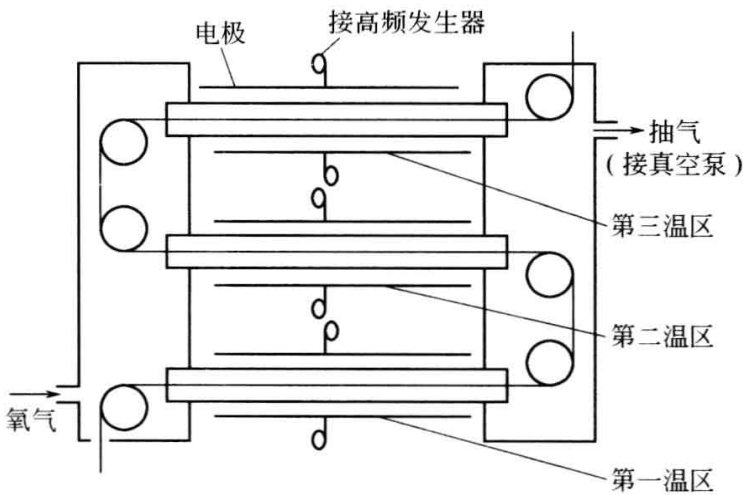


图 2.29 等离子氧化炉

因此，碳纤维关键设备加工制造必须走创新之路，才能使我国碳纤维制造业迎头赶上国际先进水平，彻底摆脱碳纤维关键设备受制于人的被动局面。

2.7 碳化炉

2.7.1 低温碳化炉

低温碳化炉由炉体、马弗、加热及温控系统、冷却系统、排气通风系统组

成。图 2.30 所示是典型的低温碳化炉。

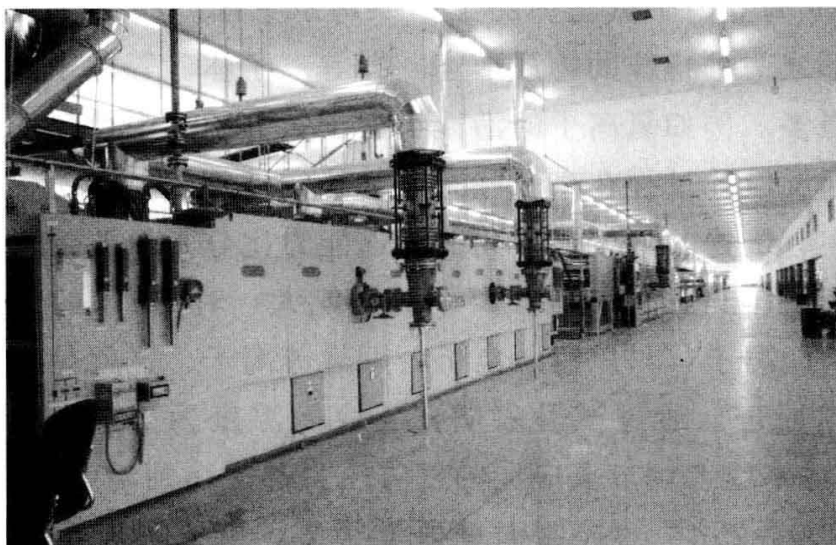


图 2.30 典型的低温碳化炉

2.7.1.1 炉体

低温碳化炉体由进口气体密封室、出口气体密封室、炉外壳、支架、保温层构成。

气体密封室是一个长通道，配备四个插板，每个插板可以调节，一个从上部调节，一个从下部调节，其他两个从纤维的两边调节，以获得一个略大于纤维带的狭缝，确保纤维与密封室门没有摩擦的情况下在低温碳化炉内运行。密封室内设置氮气密封管，根据各个碳纤维生产厂家的不同需求，氮气密封管在数量和位置上可设计成不同形式的组合。氮气密封管上设置气孔，以保持氮气能有效地封住低温炉的进出口。为了防止焦油在低温炉入口遇冷凝结，可以将氮气预热至 400°C 以上。

低温碳化炉的出口密封室，要设置水冷或风冷系统以冷却丝束，避免高温丝束进入空气中发生氧化。

炉外壳及支架材质一般为碳钢。炉底保温材料由耐火陶瓷保温砖搭砌而成，炉顶部及其侧壁为陶瓷纤维棉。

2.7.1.2 马弗

低温炉马弗有立式和卧式两种形式，马弗材质通常为 SUS310，总体结构是一个腔体。低温碳化炉马弗根据工艺要求要分为 5~8 个区，在马弗的低温区设置排放口，排放口一般为圆形，如图 2.31 所示。部分厂家也采用矩形排放口，根据不同工艺要求可以在单侧、双侧及顶部设置。

立式马弗截面一般为矩形，卧式马弗截面一般呈 D 形。卧式马弗上板是拱

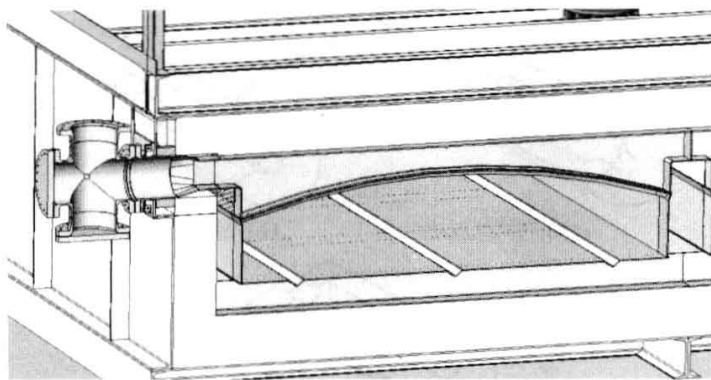


图 2.31 典型的低温碳化炉排气口

形。整个马弗为波纹板。这种形式的主要作用是消除炉体受热后带来的应力变化。D 形马弗见图 2.32。

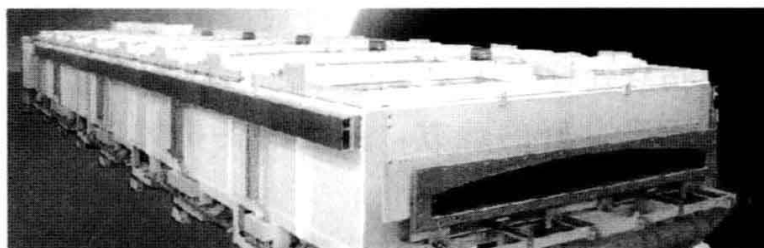


图 2.32 D 形马弗

2.7.1.3 加热及温控系统

低温碳化炉一般采用陶瓷纤维加热元件。采用辐射加热的方式，根据工艺需求可以设计成不同数量的加热器组合并分区独立控制。加热端子留有 10~20mm 的加热间隙。

为了保证与导线良好的电气接触，采用一个压缩型连接器。连接器离加热区的间隔尽可能远，以避免其形变或氧化，防止连接器自身松动。陶瓷纤维加热器的保温层只能采用无黏合剂的保温层。含有有机黏结剂的保温材料加热时会放出烟雾，使加热元件过早损坏。

测温元件安装时应该使其尖端（接合点）位于加热表面上方的 3mm 范围以内，这样可以更好地测量和控制加热元件温度，见图 2.33。

采用图 2.33(a) 或图 2.33(b) 中所示的安装布置可提高热电偶的精度。采用图 2.33(c) 方法，传感器沿热电偶的护套导热会造成上百度的误差。

2.7.1.4 排气通风系统

低温碳化炉排出的氮气气流夹带碳化过程释放出的废气和焦油，气流经过膨胀节排放到焚烧炉中，排出产物包括氢氰酸、氨气、一氧化碳、氢气、甲烷及碳链较长的碳氢化合物等成分。排放管线采用伴热的方式保证温度在 450℃

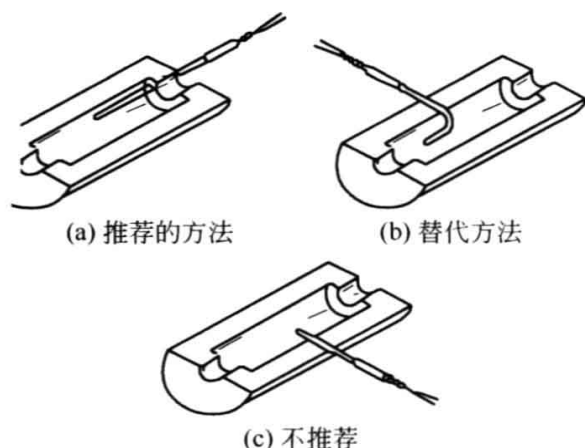


图 2.33 加热器热电偶的接线方式

以上，避免焦油等物质在废气管线上凝结。废气由焚烧炉的引风风机引入炉内在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 温度下焚烧，产物经烟囱排放。低温炉废气管线需要定期清理，因此要在管线的拐点处设置法兰或四通便于清理。

低温炉应安装在通风良好的地方，正确配备排风罩、风管、风机等附属设备。

排气罩一般设置在烟道、炉端出口或吹扫管道上方及可能排出废气的部位上。

图 2.34 是一种理想的、充分可控的通风系统。对两端敞开的连续炉，排气罩在设计上要考虑将设备端部包围在内，以便有效地阻止室内的气流。

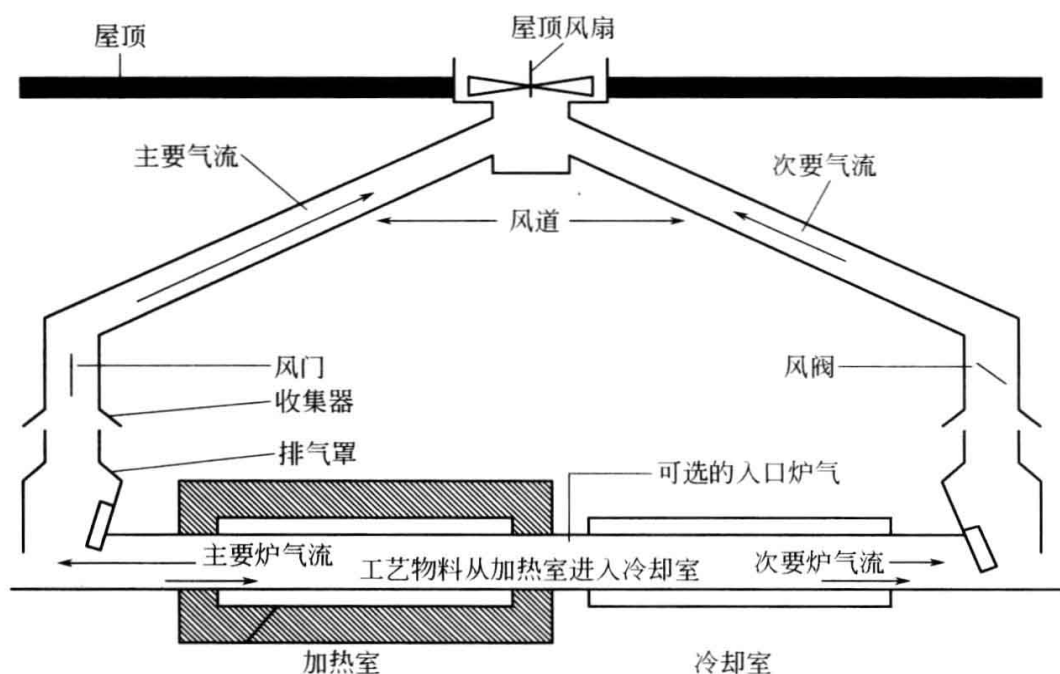


图 2.34 充分可控的通风系统

图 2.35 为一种不充分可控的通风系统。多个排气点如果是独立的，则会由于风速和方向的不同导致炉口压力变化，使通风平衡和气流的方向紊乱。

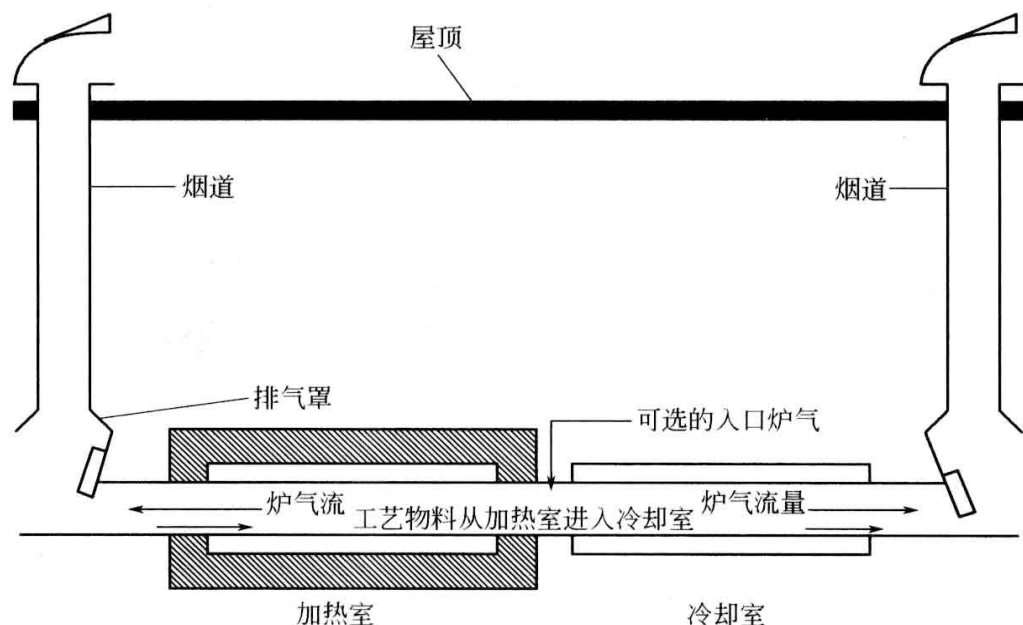


图 2.35 不充分可控的通风系统

2.7.2 高温碳化炉

高温碳化炉的主要作用是使纤维在炉内实现高温碳化，得到最终的碳纤维产品。高温碳化炉由炉体、保温材料、马弗、加热及控温元件、冷却水系统等组成。典型的高温碳化炉是一个槽型炉，装有长方形炉腔，分成若干温区。典型的高温炉见图 2.36。

2.7.2.1 炉体

高温碳化炉体由进口气体密封室、出口气体密封室、炉外壳及支架构成。

在炉出、入口处分别设有气体密封净化室以及氮气控制系统，用来控制并防止外界空气侵入以及炉内废气逸出，同时还起到清洁纤维束的作用。氮气均匀地通入炉内用以保护马弗及其加热元件。气体密封室是一个长通道，配备四个可以调节的插板，分别从上下左右进行调节，以获得一个略大于纤维带的狭缝，确保纤维与密封室门没有摩擦。密封室内部的氮气密封管在数量和位置上可设计成不同形式的组合。管上开有气孔，使氮气按照一定的方向流动，有效地对炉进、出口进行封闭。为了有效去除入口处纤维上吸附的水分，可以将氮气预热至 400℃ 以上。



图 2.36 典型的高温炉

氮气密封系统一般包括手动球阀、压力调节器、压力开关、压力计和流量计等。通过流量计和手动阀控制密封气体流量。多台转子流量计分别控制流入保温层、加热端子、炉头、炉膛的氮气流量。炉内各区域的气体应连续取样监测，主要检测炉压、露点及氧含量。取样口配备二次过滤器过滤气体中的杂质。

在炉的出口端要设置水冷系统，避免高温丝束进入空气中发生氧化。

炉外壳及支架材质一般为碳钢。

2.7.2.2 保温材料

由于高温炉的最高工作温度为 1800°C ，因此高温炉所需的保温材料较为复杂，主要有陶瓷纤维材料、石墨碳毡（包括硬毡和软毡）、石墨箔及碳碳复合材料等。

在马弗内的每个加热区周边都有充足的空间，加热区间的空隙可增强炉内的均温性。每个加热区外部都使用隔热材料进行保温，减少炉内热量损失，提高加热效率。在工作温度低于 1200°C 的区域使用陶瓷纤维材料作为保温，高于 1200°C 的区域使用石墨保温材料。在石墨硬毡的内表面使用一层石墨箔以保护碳毡并且增加保温效果。软毡的厚度为 $3\sim 11\text{mm}$ ，硬毡的厚度为 $20\sim 50\text{mm}$ ，在使用中多采用多层叠加并组合的方式。为达到良好的保温效果，炉体保温层的总厚度应在 200mm 以上。SGL 公司石墨硬毡和软毡的参数分别见表 2.3、表 2.4。

2.7.2.3 马弗

吉林石化公司高温碳化炉马弗材质曾使用过石墨和刚玉-莫来石。

表 2.3 石墨硬毡数据（数据来源：SGL 公司产品样本）

性 能	数 值	性 能	数 值
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.2	灰分(通用级)/%	0.1
弯曲强度(20℃)/MPa	1	灰分(高纯级)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<20
弹性模量(20℃)/MPa	850	吸湿性/%	<1.0
剪切强度(20℃)/MPa	0.1		

表 2.4 石墨软毡数据（数据来源：SGL 公司产品样本）

性 能		GFA 5	GFA 10
单位面积重量/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$		470~600	950~1100
抗张强度/ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	经向	0.1	0.12
	纬向	0.06	0.06
断裂伸长/%	经向	5	3
	纬向	20	15
电阻率/ $\Omega \cdot \text{mm}$	经向	1.5~2.5	1.5~2.5
	纬向	3~4	3~4
热导率(1400℃)/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$		0.43	0.43
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$		<1.0	<1.0
灰分/%		<0.05	<0.05
硫含量/%		<0.001	<0.001

石墨材料加工性能好，耐温性好，发热效率高，升温及其降温速率快慢对材料本身不至于造成较大伤害。在清洁干燥的惰性保护气体中可以在广泛的温度范围内操作，从 1000℃ 到最高 3000℃ 均可使用。缺点是在使用石墨材料的同时，要对其进行严格的惰性气体保护。

刚玉-莫来石优点是：造价较低，氮气只保护炉膛内部工作区，炉膛外部不用保护，从而节省了大量的氮气。刚玉莫来石的缺点是：加热和降温速率要严格控制，否则会严重影响使用寿命。由于刚玉莫来石材质的孔隙率较高，炉体本身的密封性能不好。另外，由于刚玉材质柔性差，所以不能用于工业化装置中的碳化炉炉膛。

两种材料性能的对比见表 2.5。

一般石墨马弗为矩形，纤维束从其中间通过。马弗是由多块石墨板构成，石墨板间的连接方式有搭接、粘接和螺栓连接等。搭接与木工的榫卯结构连接相似；粘接是使用高温石墨胶将两块石墨板黏结在一起，经高温固化后石墨板连为一体；螺栓连接是使用碳碳复合材料螺栓将两块石墨板相连并黏结，连接

表 2.5 不同高温炉马弗材质性能对比表

序号	材料性能	刚玉-莫来石	石墨
1	材料加工性能	一般	好
2	材料耐脆性	不好	好
3	孔隙率	大	小
4	高温情况下的耐氧性能	好	不好
5	炉膛外部是否需要氮气保护	否	是
6	水电的消耗量	少	多
7	最大幅宽/m	1.5	4

时要充分考虑石墨在不同温度下的收缩和膨胀变化。表 2.6 是 SGL 公司用于制作高温炉马弗的石墨材质部分参数。

表 2.6 SGL 公司用于制作高温炉马弗的石墨材质部分参数（数据来源于产品样本）

特 性	方向	棒料直径			方料宽度	
		75~780mm	915mm	1015mm	≤760mm	1200mm
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		1.7	1.77	1.78	1.72	1.79
孔隙度/%		17	21	21	23	20
最大颗粒尺寸/mm		0.8	1.65	1.65	0.8	1.65
比电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$	//	7.3	9.4	9.1	7.1	8.6
	⊥	9.4	12.4	10.2	10.7	10.7
弹性模量/GPa	//	10	10.2	9.7	11.3	10
	⊥	9	7.4	8.3	6.7	8
弯曲强度/MPa	//	18	17	15	16.5	16

碳及石墨材料具有以下特点。

碳及石墨材料的氧化阈值大约分别为 350℃ 和 450℃。高于此温度时，这些材料变得易于氧化。因此，碳及石墨材料必须始终在非氧化环境中运行，即在干燥无氧的保护气或真空环境中运行（氧化阈值是指碳及石墨在大气中 24h 重量损失 1% 时的温度）。

碳及石墨材料极易吸湿。在高湿度环境中 24~48h 内可吸收几乎等于其重量 50% 的水。任何形式的水都是很活跃的氧化剂，所以必须防止或减少碳及石墨部件暴露于高湿环境中。在石墨炉制造、运输、安装、开车、运行、备用

空转及完全停车期间均应尽量避免在高湿环境下。在石墨炉投入生产运行前，必须除去碳/石墨部件吸收的水。干燥升温时间与石墨材料所吸收的水多少有关。开车前如未将石墨材料彻底干燥，其使用寿命将大大缩短。

钠、钾、钒或铜等元素会成为催化剂导致碳及石墨材料氧化加速。在 550℃ 时，浓度为 $(20\sim40)\times10^{-6}$ 的钠、钾、钒或铜将使碳及石墨材料氧化速度变为原来的 6 倍。

石墨材料的升华温度通常为 3650～3700℃。升华一般在 2200℃ 时开始，但材料损失不严重。石墨材料在高于 2700℃ 后升华速率开始急剧升高，石墨材料的使用寿命快速缩短。在 3000℃ 时使用寿命会比 2700℃ 时缩短 5%～10%，使用寿命只能以周或天计算。

与大多数耐火材料（例如氧化铝、二氧化硅、硅酸铝基耐火材料）不同，碳及石墨是极耐热冲击的。因此，碳及石墨材料相对于其他材料更加适应快速的加热和冷却。

2.7.2.4 加热元件

高温炉的加热元件多采用石墨材料。

石墨加热元件一般有板式、管式等。常见的石墨加热元件见图 2.37。

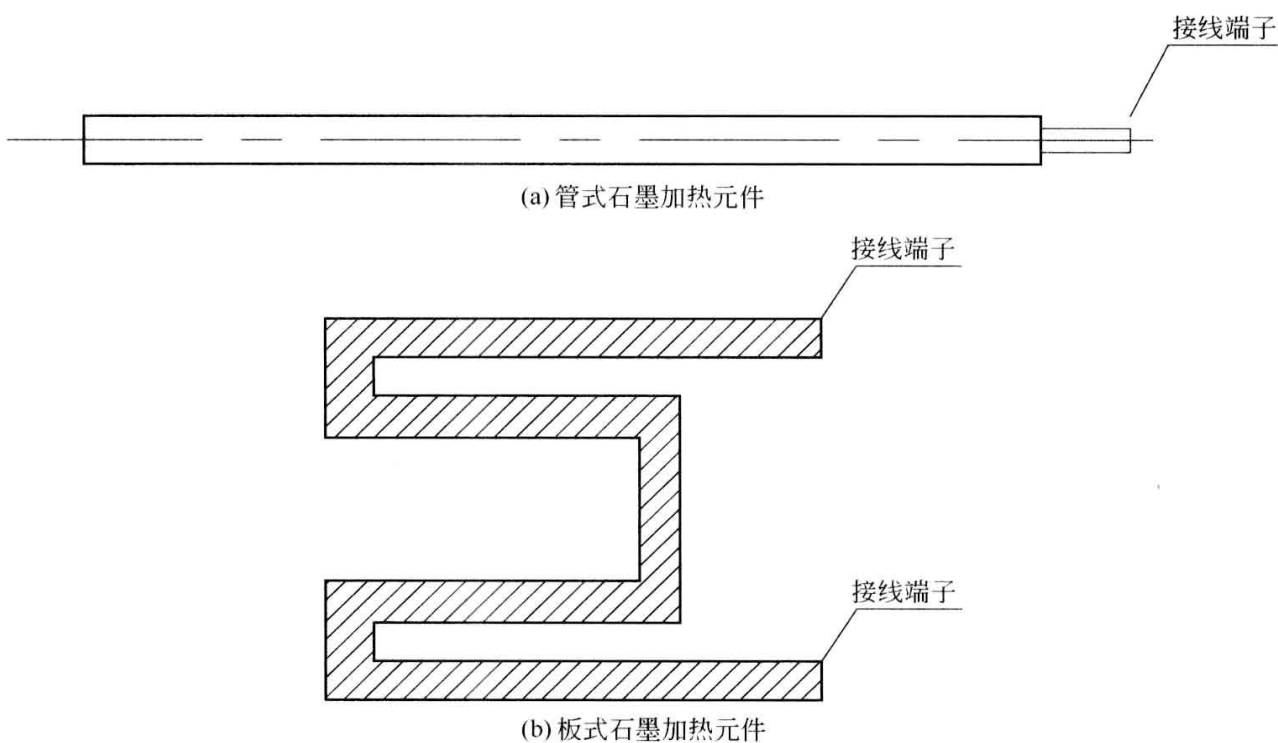


图 2.37 石墨加热元件示意图

石墨元件的布置一般在马弗的上下。也有布置在马弗的四周，可有效地提高马弗内的均温性，如图 2.38 所示。表 2.7 是 SGL 公司用于制作高温炉管式加热元件的石墨材料参数。

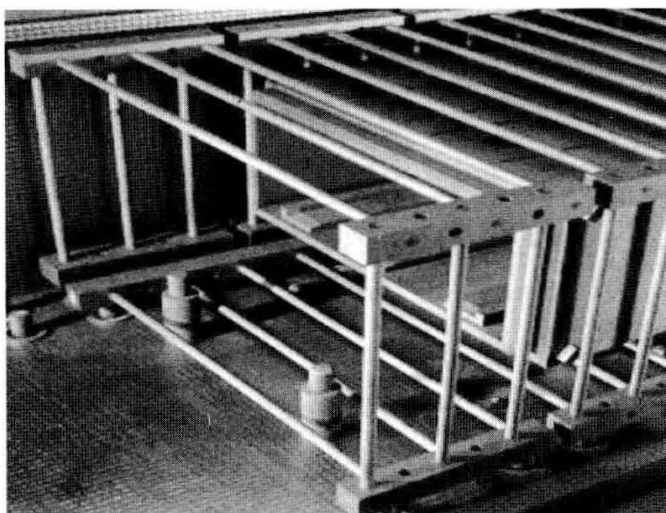


图 2.38 四周布置的石墨加热元件

表 2.7 SGL 公司用于制作高温炉管式加热元件的石墨材料参数

特 性	单 位	方 向	数 值
密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		1.8
孔隙度	$\%$		14
最大颗粒尺寸	mm		0.2
比电阻率	$\Omega \cdot \mu\text{m}$	//	10
弹性模量	$\text{kN} \cdot \text{mm}^{-2}$	//	16
弯曲强度	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	//	40
抗压强度	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	//	60
		\perp	55
抗张强度	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	//	22
膨胀系数	$\mu\text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	//	1.5
热导率	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	//	130
灰分	$\%$		0.15

2.7.2.5 测温元件

高温炉内部按长度方向分成多个温控加热区，各区均设有独立的控温仪表。每个温度控制区都安装一个控温元件用来控制温度。高温炉使用的测温元件有 S 型热电偶、K 型热电偶和双色温度计。S 型热电偶一般用于低于 1450°C 的温度控制；K 型热电偶只用在设备启动的初始阶段，在烘炉期间进行温度控制；双色温度计用于 1400°C 以上进行精确温度控制。

2.7.2.6 冷却水系统

高温炉的冷却水系统主要用于冷却高温炉加热元件接线端子、炉壳等。在

出口端设置冷却水室用来降低碳纤维的出口温度。冷却水的流量要进行监测和调节以确保水流稳定在正常范围内。冷却水流量不足会造成某些所用材料质量下降、金属翘曲等，严重情况下会损坏炉体造成系统停车。冷却水如果突然停止供应，可能导致突然剧烈地释放出过热蒸汽，对设备和人员造成伤害。在某些特定的碳化炉上还安装冷却面板、冷却盘管等以将热量从壳体带走，典型的高温炉冷却水系统见图 2.39。

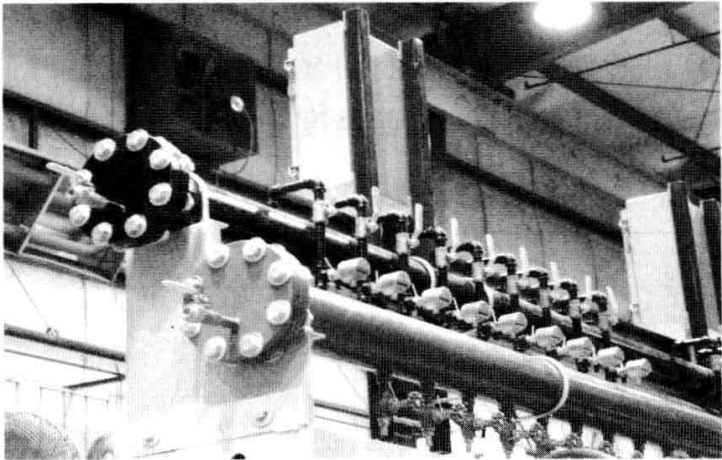


图 2.39 高温炉冷却水系统

冷却水的质量一般要求必须清洁，无任何沉淀、水藻、锈片等。如果水源为湖、河流或其他露天水池、冷却塔等，则进水必须通过过滤去除异物。水中的矿物质含量不能太高，如果矿物质含量过高，会沉积在冷却系统中，降低效率，堵塞或阻塞部分冷却水管。

为了防止长周期运行水中的杂质锈蚀和腐蚀设备，工业冷却水中应加入适当的除藻剂、抗菌剂、防锈剂和防腐剂。通常情况下，冷却水 pH 值应控制在 8~10 之间，以便有效地减少生锈和腐蚀，冷却水水质规格见表 2.8。

表 2.8 冷却水水质规格表

项 目	指标	项 目	指标
pH 值	7.5~8.5	硫酸盐/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<250
亚硝酸盐/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<1	氯化物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<250
铁/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.3	化学耗氧量(COD)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<40
锰/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.05	微生物——菌落数/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<1000

冷却水流量取决于进出水之间的温升值。通常，各冷却回路中回水温度应保持低于 55℃（紧急情况时除外）。冷却水系统产生的温升可通过换热器将热移除。

根据工艺要求，碳纤维在出高温炉前要经过一个冷却室进行冷却。一般冷却室有两种形式：一种是上部敞开的冷却槽，带有可拆卸的防尘、防水罩；另一种是冷却水室的上、下及侧面完全封闭，当冷却水流经冷却段时，高温炉炉端被冷却，通过冷却水传导冷量将纤维上的热量带走。

2.7.2.7 高温碳化炉的保护气体

用于碳及石墨材料的保护气体必须是清洁、无氧、干燥的。通常石墨炉所采用的保护气露点为-72℃或更低，氧含量不能超过 $2\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。质量差的保护气体对碳及石墨材料的使用寿命影响明显。当露点温度升高时，说明气体中水含量也急剧升高。表 2.9 说明了露点温度和水含量间的相互关系。

表 2.9 露点温度和水含量的关系

气体中的水含量					
露点/℃	水/ 10^{-6}	露点/℃	水/ 10^{-6}	露点/℃	水/ 10^{-6}
0	6025	-28	462	-56	18.2
-2	5105	-30	376	-58	13.9
-4	4316	-32	305	-60	10.6
-6	3638	-34	246	-62	8.07
-8	3061	-36	197	-64	6.1
-10	2566	-38	159	-66	4.59
-12	2147	-40	127	-68	3.43
-14	1791	-42	101	-70	2.55
-16	1489	-44	80.1	-72	1.88
-18	1236	-46	63.2	-74	1.38
-20	1021	-48	49.7	-76	1.01
-22	842	-50	38.8	-78	0.74
-24	692	-52	30.2	-80	0.53
-26	566	-54	23.4	—	—

可用作高温碳化炉的保护气体如下。

(1) 氮气 (N₂)

在高温碳化炉中最常使用的保护气体是氮气。尽管氮气与碳及石墨材料发生反应，但在工业化生产中已成功地应用于温度高达 1000~3000℃ 石墨炉的保护。

(2) 氢气 (H₂)

氢气可作为石墨炉的保护气体。这种气体是还原气，在温度为 510~

595℃时，氢气与碳结合生成相对少量的甲烷（CH₄）。然后在温度 1930～2200℃时，氢气相当活跃地与碳结合，生成乙炔（C₂H₂）。尽管发生了这些反应，但在温度 2750℃以下对石墨元件的保护作用非常好。

（3）氩气（Ar）

氩气也是广泛使用的保护气体，因为它是完全惰性的，且不起反应。在温度约在 2590℃以上时，氩气电离并开始导电，会将石墨加热元件损坏。加热元件的电压也是氩气电离的一个因素。电压高于 15～20V 时，也可能导致氩气在较低温度下电离。因此在实际使用中要保持加热元件的电压低于 15V。

（4）卤素气体

目前主要应用的是氯气和氟气，主要用在实验室或石墨提纯。在温度 2760℃以下其已成功应用。但是，这两种气体必须在封闭炉上使用，并且要防止气体的腐蚀作用。卤素气体除了具有腐蚀性外，在使用氯气和氟气的设备设计时安全问题也是一个重要因素。这两种气体都极具毒性，对健康有相当大的危害。

（5）氦（He）

尽管氦在石墨炉的正常运行温度下与碳不反应，也不电离，但由于成本高，所以不能广泛使用。因此，用氦气作为保护气通常仅限于实验室。

2.7.2.8 碳化炉的发展趋势

现有碳化炉普遍采用电加热炉，电能消耗较大，以吉林石化公司百吨碳化线为例，低温碳化炉的电加热功率接近 500kW，高温碳化炉的电加热功率在 900kW 以上。由于目前采用的电加热方式是通过热辐射对纤维进行加热、碳化，工艺调整的过程缓慢，稳定时间较长，能耗较大。

碳化炉的发展方向是微波碳化。微波碳化是在微波发生器产生的电磁场作用下，使预氧化纤维内部发热并进行碳化反应。预氧化纤维转变为碳纤维的过程是一个由绝缘体向导体转变的过程。电磁场对绝缘介质的作用是物质的极化对电场的滞后效应导致物体发热；电磁场对导电物质的作用是电磁感应，在电磁感应的作用下，纤维内部将产生涡流。由于纤维具有一定的电阻，所以当涡流流过导体纤维时转化为热量。它们的共同特点是加热效果与物质的热传导能力无关，只取决于物质的电性质和外加电磁场的参数。因此纤维在全过程都能吸收电磁波的能量并转化为热能，可见微波碳化是一个纤维直接加热的过程。其次，电磁波对物质有很强的穿透作用，电磁波能瞬时作用于物体整个截面，这就避免了所谓的纤维“皮芯”现象。瞬时作用即能瞬时调节，微波法解决了电炉工艺稳定时间较长的弊病。

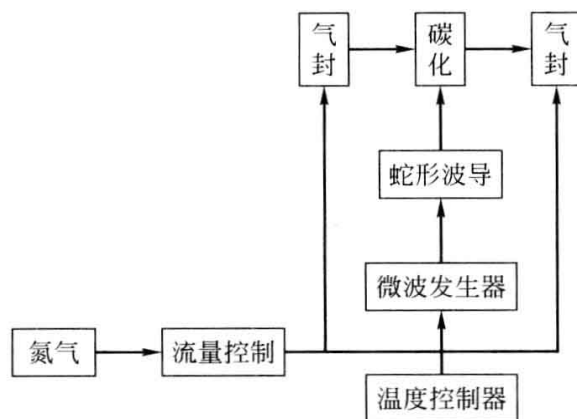


图 2.40 微波碳化工艺流程图

图 2.40 是微波碳化工艺流程图，微波加热法的加热设备由微波源、激励腔、加热反应区及终端匹配负载组成。主要设备参数如下：① 频率选用 915MHz，由于该频率属于微波的低端，波导管尺寸较大，加热区间距长，有利于纤维的充分加热；② 连续波功率约 4kW，加热温度达到 1200℃ 左右；③ 波导选用矩形波导；④ 传送横电波 TE₁₀ 型波。

2.8 退丝纱架

工业化的碳纤维生产装置一般使用重量较大的原丝，这就需要使用与之匹配的退丝纱架系统将原丝均匀地退出，进行氧化及碳化处理。退丝纱架一般有两种形式。一种是带有电子张力控制的退丝纱架；另一种是带有弹簧张力控制的机械式退丝纱架。

2.8.1 机械式退丝纱架

由图 2.41 可见，机械式的退丝纱架调节比较方便，维护容易。纱架主要是靠张力弹簧调整张力，对每个零件的品质要求较高。

设计上要考虑随原丝横动而摆动的放卷设计，降低纱架的空间尺寸，同时保证对原丝的最小伤害。在放卷和张力控制区，应使用特殊表面处理的陶瓷辊。在重型锭轴上要采用超低摩擦轴承，保证最小的放卷摩擦力。对于重量大的纱锭，要保证没有锭轴偏斜。

在每锭位置上要设置张力补偿装置，这样可以保证以最小的放卷张力维持对张力的控制。单独的锭位刹车可以保证对不同直径和不同品质纱锭的张力

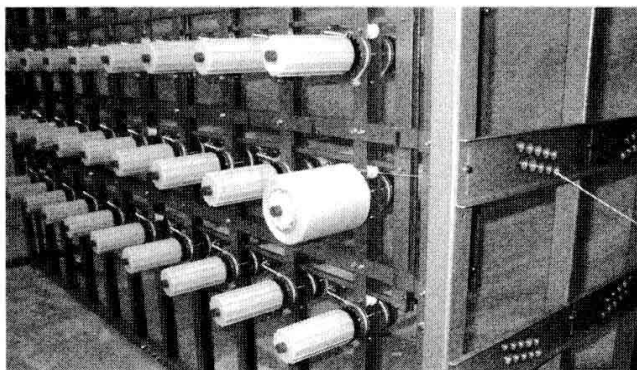


图 2.41 机械式退丝纱架

控制。

2.8.2 电子式退丝纱架

由图 2.42 可见，电子式退丝系统主要是采用电机驱动或者电子张力测试系统，通过张力测试反馈信号后控制张力。电子式张力控制系统使用时间长，控制相对比较精确。

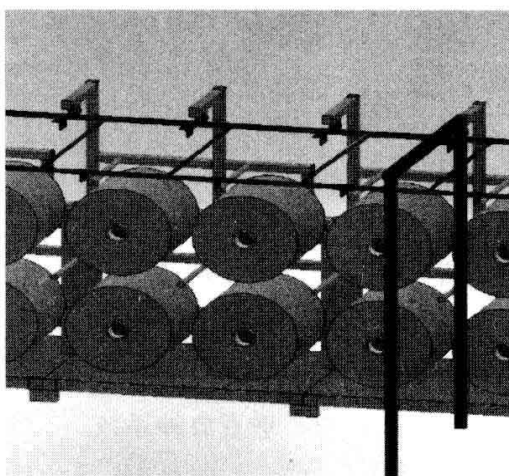


图 2.42 电子式退丝纱架

张力制动系统直接与锭子相连，以减少张力调整时间。张力控制系统可以分组或全系统进行设置。制动系统是纤维张力在装置启动过程中瞬时加载。制动力不受纤维速度改变的影响，从而保证张力控制的精度。

通过使用震动臂反馈信号转换频率来控制电机。通过调节安装在震动臂上的机械拨号机，设置运行张力。震动臂上带有负载弹簧，可以调节控制张力。变频器通过保持震动臂上的定位点而保证在改变卷绕尺寸时不影响运行张力，从而保证精确的张力控制。

2.8.3 纱架的放纱系统

退丝纱架的放纱系统在整个退丝纱架中是一个很重要的组成部分。放纱系统一般可分为垂直式和水平式。

垂直式可以保证从每个锭位放出的原丝按同样的角度放出，保证每个锭位恒定的张力。为了便于上纱锭和卸纱锭，垂直放纱系统安装了纱锭固定器，采用力矩握紧装置可以维持对纱锭的转动控制，同时可适合于各种材质的纱管。

垂直放纱系统将原丝从每个锭位引导到纱架的二楼，并喂向氧化炉，整个引导系统是降低原丝损伤的关键。这种纱架的引导系统在所有的接触点都使用转动灵活、光洁度较高的辊子避免损伤原丝。垂直喂丝的分丝机构和辊子，应保证所有原丝不会加捻。纱架框架的设计为安装纱锭处理系统提供了方便，可利用纱架二楼楼板作支撑。纱架二楼的纱面集束，操作工可以很容易检查所有原丝是否正确地穿丝和正常运行，见图 2.43。

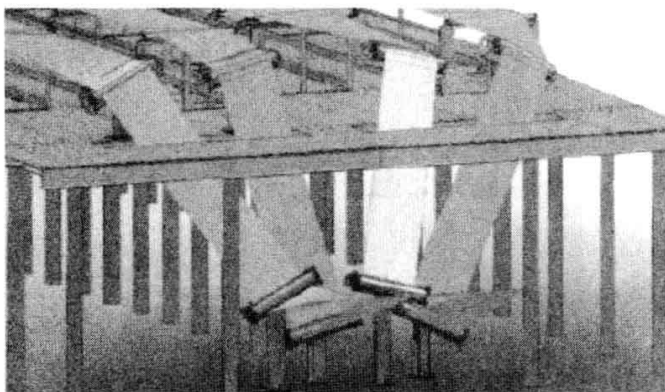


图 2.43 垂直放纱系统

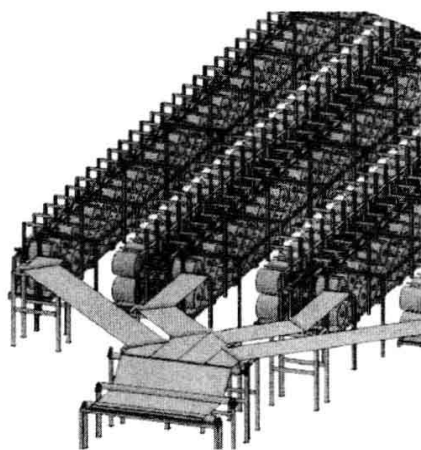


图 2.44 水平放纱系统

水平放纱系统就是每束丝通过导丝轮旋转切线放纱，经数个过渡辊向前喂入，然后经过渡辊集成一个纱面，所有丝束要求有最小的偏摆和摩擦接触，避免相邻纱线的接触。一般包括导轮、导辊和分丝辊。气胀锭轴通过法兰固定在立柱上，锭轴通过充气后与纱管固定，见图 2.44。

垂直式与水平式放纱系统的优缺点比较见表 2.10。

表 2.10 垂直式与水平式放纱系统的优缺点比较

特点	垂直式放纱系统	水平式放纱系统
优点	①利用空间换取长度,更轻柔地集中丝束 ②从二楼可以很好地看到所有丝束的工作情况 ③可处理不同大小各异的纱锭 ④穿丝方便	①所有工作在一楼,直观方便 ②制造成本较低
缺点	二层楼布置,成本较高	①纱架全段集丝段要长 ②穿丝比较麻烦

2.9 卷绕机

卷绕机是碳纤维生产过程中的关键设备之一，它的主要作用是将原丝或碳丝卷绕成具有一定长度的长筒形轴品，进行后续使用或进行包装、贮存及销售。卷绕机按用途可分为原丝卷绕机和碳丝卷绕机两种。按控制方式可分为机械式、机械和电子结合式。按上筒方式可分为人工上筒和自动上筒。

2.9.1 原丝卷绕机

2.9.1.1 原丝卷绕机的组成

原丝卷绕机主要由驱动电机（包括变频控制、气动阀）、CPU 控制面板、导丝轮、张力控制器、气动挤压摆丝装置、卷绕轴组成。如图 2.45 所示。

2.9.1.2 原丝卷绕机的特点

原丝卷绕机分机械式和电子式两种。机械式卷绕机在卷径小时，卷绕效果能够满足工艺要求，但原丝卷径大于 300mm 时，会出现卷绕张力不均匀，存在凸边和掉边等现象；纺丝规格转换时，需要更换齿轮，张力调整需要人工凭经验调整，因此操作不方便。工业化装置上的原丝卷绕机具有卷绕速度高（最高可达 400m · min⁻¹）、卷轴重量大（最大可达 350kg · 轴⁻¹）、自控程度高、

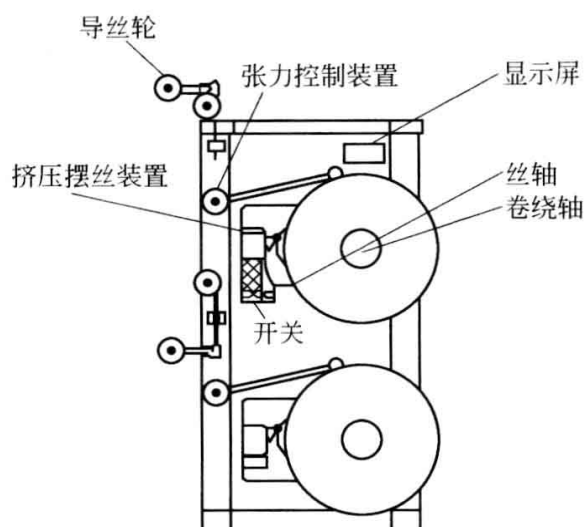


图 2.45 卷绕机组成示意图

操作方便等特点。目前，世界各国都普遍采用日本神津、德国萨姆公司、美国 Leeson 公司等生产的原丝卷绕机。一般情况下，卷绕重量在 $160\text{kg} \cdot \text{锭}^{-1}$ 以下时，每台卷绕机配置 2 锭；当卷绕重量在 $160\text{kg} \cdot \text{锭}^{-1}$ 以上时，每台卷绕机配置 1 锭。但无论是单锭还是双锭，卷绕机都具有以下特点。

- ① 每台锭数，1 锭或 2 锭。
- ② 可卷绕原丝的规格：1K、3K、6K、12K 等。
- ③ 卷绕形状
 - a. 形状：圆柱形。
 - b. 卷绕行程：500~750mm。
 - c. 最大直径：800mm。
 - d. 最大重量：350kg。
- ④ 卷筒尺寸：内径 133mm × 外径 154mm × 837mm（可根据用户的要求制作）。
- ⑤ 卷绕速度：最大可达 $400\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。
- ⑥ 卷绕比：能自动切换（如德国萨姆卷绕机可 12 段切换）。
- ⑦ 卷绕张力
 - a. 初期张力：300~2500g，生产不同规格的原丝采用的张力不同。
 - b. 采用 CPU 控制，随卷径增大，张力渐减方式。
- ⑧ 接压
 - a. 压力调整范围：4~12kg。
 - b. 采用随卷径增大，接压渐减方式。

- c. 压力设定方式（触摸屏输入）。
- ⑨ 驱动方式：主轴驱动方式。
- ⑩ 控制方式：设定卷绕速度，PID 控制方式。
- ⑪ 传导方式
 - a. 滚动凸轮传导方式。
 - b. 导丝头为氧化铝瓷器制品，不同规格的原丝所使用的导丝头不同。
- ⑫ 导丝支架：空压式装卸。
- ⑬ 导丝轮/摇臂：标准配置。
- ⑭ 电源/电压：三相 380V、50Hz。
- ⑮ 电气组件
 - a. 显示屏控制（卷绕数据设定和定长管理）。
 - b. 驱动电机（每锭）
 - (a) 主轴驱动电机：3.7kW AC 电机。
 - (b) 导丝驱动电机：0.75kW AC 伺服电机。
- c. 满轴报警
 - (a) 满轴长度设定。
 - (b) 数字显示（可显示当前长度）。

2.9.2 碳纤维卷绕机

碳纤维由于其各向异性，在纵向上为脆性材料，因此，对卷绕机最基本的要求是在收卷的过程中不能损伤纤维，并且卷装成型好、端面平整、松紧适度。当前，碳纤维卷绕机主要为机械式和电子式两种。

2.9.2.1 机械式碳纤维卷绕机

以日本神津公司的碳纤维卷绕机为例，见图 2.46。

此机械式碳纤维卷绕机适用于 1K~48K 碳纤维的收卷，收丝速度最大可为 $200\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

通过每锭设有的张力摆动罗拉来实现稳定的纤维张力控制。该罗拉按碳纤维生产线的线速度来适当调整所需卷绕张力。即使张力有微小的变动，附带在罗拉上的移位检测装置都能在瞬时对收丝张力进行调整。当张力变化时，通过控制变速电机的转数，控制收丝速度。随着卷装直径逐渐地增大，张力将逐渐减弱。

采用渐减式接压控制方式，给卷装适当的压力。同时随着卷绕直径的增

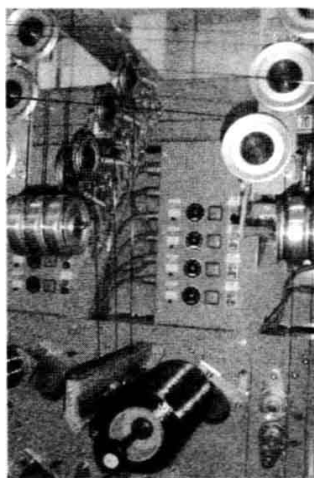


图 2.46 机械式碳纤维卷绕机（日本神津）

大，接压逐渐减弱。接压调整范围在 1000~3000g，可以完全适用于各种型号的碳纤维卷绕。

采用直线导丝方式，尽可能减少碳纤维的曲折，达到碳纤维无损伤卷装目的。所有的导丝轮都使用了低载荷轴承，尽可能减低碳纤维的摩擦以及单丝断裂，以保证碳纤维应有的强度。

卷绕的横动装置配置在卷绕机内部，采用防尘结构，防止碳纤维粉尘进入。横动凸轮使用了特殊材质，实现横动凸轮的高耐用性及高耐磨性。同时，采用了润滑脂式润滑，不需做频繁的保养。导丝头使用圆锥形导丝头，保证碳纤维不磨损。

通过单锭定长装置保证卷装的每锭长度一致。当达到设定长度时刻，以蜂

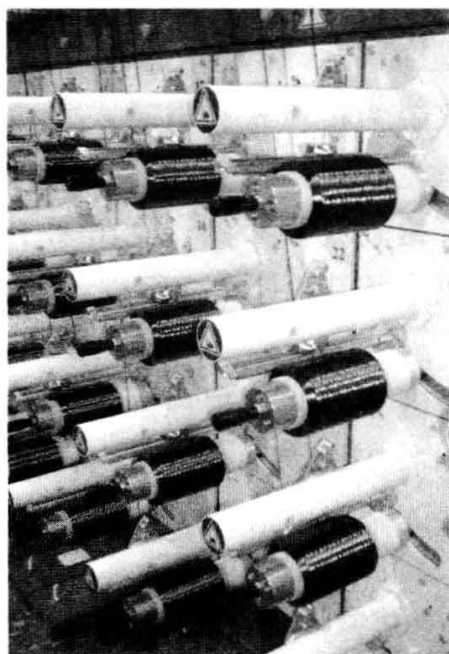


图 2.47 电子式碳纤维卷绕机（德国 SAHM）

鸣器或信号灯进行提示。

2.9.2.2 电子式碳纤维卷绕机

以德国 SAHM 公司的碳纤维卷绕机为例, 见图 2.47。

此电子式碳纤维卷绕机通过调整贮存在中央处理器 (CPU) 中的卷绕工艺, 来设置所有卷绕头的参数。通过 CPU 对每个导丝轮内置的张力传感器进行控制来实现调节张力, 可以在 CPU 中设置张力和张力曲线, 来控制每个卷绕头; 通过 CPU 控制的气动方式, 可以在 CPU 中设置压力和压力曲线, 来控制每个卷绕头的压力; 备有与主机同步系统, 在调整主机速度时, 卷绕纱线张力还会保持一致; 并且通过 CPU 可以完成所有卷绕参数的输入/编程、显示、控制和存贮功能。

参 考 文 献

- [1] 朱炳辰. 化学反应工程. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 中国石油吉林石化公司. T300 级碳纤维及原丝工业化成套技术研究报告. 2009.
- [3] 顾培韵. 聚合物系的脱挥发分设备. 合成橡胶工业, 1994, 17 (4): 195-199.
- [4] 中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司. 碳纤维用聚丙烯腈原丝纺丝液脱泡釜. 200910238553. X.
- [5] Gupta A. New aspects in the oxidative stabilization of polyacrylonitrile-based carbon fibers. Pennsylvania: Pennsylvania State University, 1996.
- [6] 陈新谋. 一种创新的运用电子技术制造碳纤维的方法. 高科技纤维与应用, 2004, 29 (6): 1.
- [7] Watt W. Carbon work at the royal aircraft establishment. Carbon, 1972, 10 (2): 121-126.
- [8] 高学平, 朱波, 王强. 碳纤维流态化预氧化设备的研制. 工业加热, 2005, 34 (2).
- [9] 刘永合, 钱宇白. 流化床热处理炉粒子的实验与优选. 工业加热, 1996 (1): 3-6.

3

DMSO 溶剂回收技术

溶剂回收是碳纤维装置内重要的生产单元。工业装置中回用的二甲基亚砷占溶剂需求总量的 90% 以上，直接影响生产成本，因此 PAN 原丝装置必须配套建设溶剂回收设施。

溶剂回收通常使用减压精馏操作，能源消耗高，该单元的加热蒸汽和循环冷却水用量远远超过其他单元，因此也是碳纤维装置里节能降耗的重要环节。

对于试验规模装置，一般只回收凝固浴溶液，浓度在 60% 以上。而工业化规模装置出于环保要求，需要对含 DMSO 的废液甚至废水充分回收，因此 DMSO 稀溶液浓度比较低，只含有 30%~40% 的 DMSO 和不到 1% 的其他物质，其余全部为水。由此看来，待回收的 DMSO 溶液特点是成分简单，接近二元体系，没有热敏物质，同时浓度不高，易于贮存输送。由于 DMSO 沸点 (182℃) 与水差别大，且没有恒沸物，不需要特殊蒸馏。同时，DMSO 闪点仅为 95℃，爆炸极限宽 (下限 3%~3.5%；上限 42%~63%)，100℃ 以上长期加热还可能分解变质，蒸馏过程要依靠减压蒸馏来实现。但要获得高纯度的 DMSO 产品，则必须采用精馏分离。研究表明，提纯到 97.5% 浓度需要 4 块理论板即可。

为了使产物尽量减少酸性物质，抑制 DMSO 分解产生还原性物质，可向待处理原料添加一定量的碱保持其弱碱性，同时应避免釜底产物作为终产品以减少杂质。

3.1 单塔间歇蒸馏

3.1.1 流程概述

对于试验装置，由于 DMSO 稀溶液连续产生量小 (不足 $100\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)，难以实现连续操作，选择单塔间歇蒸馏回收 DMSO。此时仅需要 1 套填料塔、2 个贮罐和 2 台泵，间隔 1~2 周定期操作即可。其典型流程详见图 3.1。

3.1.2 工艺过程

将 DMSO 稀溶液由其贮罐送入蒸馏塔釜后，连接真空并开始加热蒸馏，观察塔各部位温度变化情况。首先蒸出的是轻组分和水 (通常标准为 DMSO 含量小于 1%)，一般作为工业污水排放；其后出现的是过渡馏分，浓度在

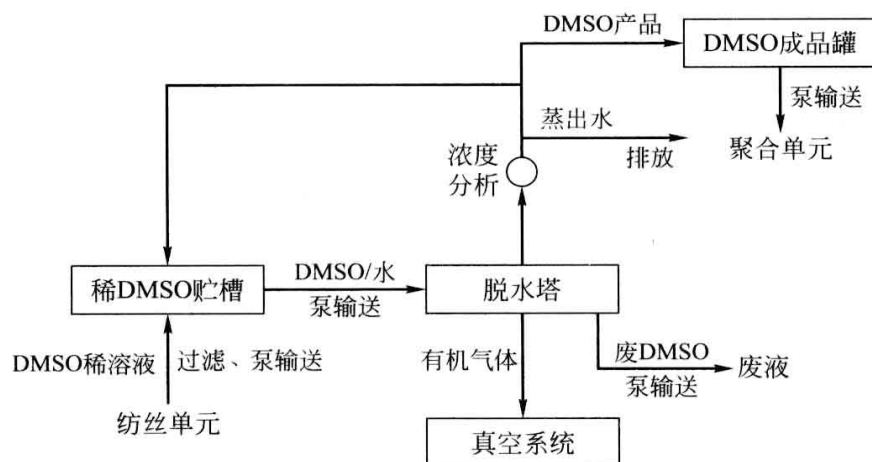


图 3.1 单塔间歇蒸馏回收 DMSO 生产流程简图

1%~99%之间，可返回 DMSO 稀溶液贮罐；最后是浓度达标的 DMSO 产物，进入 DMSO 成品贮罐。

单塔间歇蒸馏流程过于简单，存在诸多弊端，主要包括以下各点。

① 工艺不易稳定。间歇蒸馏需要适时切换产品收集路径和调节回流，而 DMSO 溶液在低浓度下的测量精确性不高，操作比较依赖经验。尤其是过渡馏分自身浓度、用量的不稳定，使每批次原料存在差异，整个蒸馏过程重复性不好，工艺可控性受人为因素影响大，直接影响了产品质量稳定。

② 能耗不合理。间歇蒸馏需要初始升温 and 末期降温，本身就需要额外能耗。同时即使将回流比调整至最佳，其过渡馏分也占蒸馏总原料量的 1/4 以上。如此多的物料被反复蒸馏，能源浪费。

③ 效率不高。间歇蒸馏必须保留一定的塔釜残液，同时，为防止重组分过度富集，达到一定蒸馏次数还要排放废液。实践表明，每次蒸馏只能回收稀溶液中不足 65% 的 DMSO，长周期累积后总回收率也低于 80%。

④ 回收 DMSO 产品纯度不高。该系统过于简单，如果物料中含有酸性物质及其他杂质，或者蒸馏过程中过热分解产生了还原性物质，也没有去除的途径，都可能留在最终产品里而影响聚合质量。

3.2 双塔半连续精馏

3.2.1 流程概述

双塔半连续精馏分别设置脱水塔和精制塔。该流程比单塔间歇蒸馏复杂，

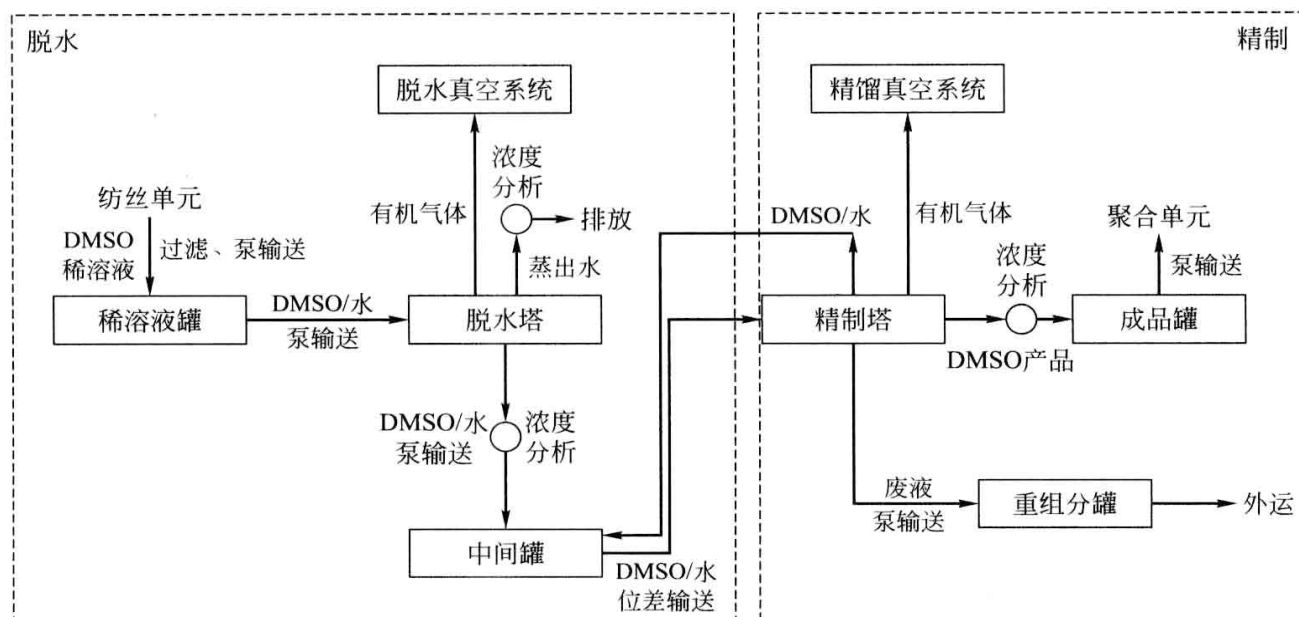


图 3.2 双塔半连续精馏回收 DMSO 生产流程简图

其典型流程详见图 3.2。

3.2.2 工艺过程

双塔半连续精馏过程分为间歇地脱水和连续地精制两个工序。

(1) 脱水

脱水塔结构与普通间歇蒸馏填料塔近似。DMSO 稀溶液间歇输送进入脱水塔，在真空系统减压和加热下完成脱水。结合在线分析调节回流，控制塔顶产物 DMSO 含量小于 1%，将其作为工业污水直接排放。浓度超高时停止蒸馏，将塔釜物料全部送入中间贮罐，通常该物料中 DMSO 浓度能够达到 85% 以上。

(2) 精制

精制塔分离选用高效率的整体波纹填料，加热依靠降膜蒸发和泵强制循环（避免局部过热），回流采用泵驱动回流罐物料强制返回塔顶，所有液相物料管路都设置在线浓度分析。脱水后达到一定浓度的 DMSO 溶液临时贮存于中间贮罐，利用位差自动输送，精制塔釜液位自动控制进料量。侧线物料恒定流量连续采出，经过在线浓度监测后，利用位差送入成品罐。顶部产物由精制冷凝器冷凝后进入回流罐，并经由回流泵返回作为塔顶回流，回流量由侧线产品的在线浓度监测控制，泵头总流量由回流罐液位控制，超出部分从支路送往中间罐。精制塔釜物料在釜液循环泵驱动下自身循环，重组分监测超标则由循环泵出口支路送入重组分罐；塔釜温度控制再沸器蒸汽量，与釜液循环配合完成加

热。中间罐送出物料在比脱水工序更高的真空条件下减压和加热，完成精制，侧线出料为 DMSO 产品，浓度达到 99.5%，可作为聚合溶剂使用。

塔釜液在长期循环加热的生产过程中会积累重组分甚至分解物，根据在线组分分析进行收集。重组分罐内物料定期外运，作为有机残液处理。

(3) 真空

脱水、精制的真空来自相应的真空机组，均为连续运行。

脱水真空机组供应脱水塔和物料各贮罐，使用的真空不超过 50mmHg (1mmHg=133.322Pa，下同)，水环泵即可实现。

精制用的真空机组仅供应精制塔和其回流罐，真空条件要求较高，可达到 30mmHg，一般水环真空机组已经不能实现，必须串联罗茨泵或喷射装置。

双塔半连续精馏消除了过渡馏分，工艺安全性、平稳性都大大提高，总回收率提高到 90% 以上，并能适应一定的生产负荷变化，先进程度远超过单塔间歇蒸馏。双塔半连续精馏主要有以下缺点。

① 能耗较高。由于存在间歇脱水，加热能源消耗大，同时对于间歇使用的能源也很难回收再利用。随着装置整体规模的增大和环保要求的提高，脱水塔扩能将使高耗能问题更加严重。同时水环、蒸汽等真空机组都采用连续工作方式，但间歇脱水使其能力闲置，也是能耗的浪费。

② 回收 DMSO 纯度偏低。对于物料中含有的酸性和有害杂质没有去除手段。

综上所述，双塔半连续精馏需要进一步改进，实现连续操作，降低能耗，提高回收产品的纯度。

3.3 多塔连续精馏

3.3.1 流程概述

针对双塔半连续精馏存在的缺点，吉林石化公司在百吨装置上开发出了多塔连续精馏装置，多塔连续精馏回收流程分成预处理、脱水、精制、后处理 4 个工序。预处理采用过量碱中和、蒸发除杂的方法脱除杂质；脱水使用多塔串联连续精馏，逐级提浓减小能耗；精制仍用连续精馏，塔顶采出产品，获得浓度合格的产品；最后的后处理工序采用树脂吸附法去除 DMSO 中的金属离子。

该方案是一套完整的工艺流程，使用独立的生产单元实现。其流程详见图 3.3。

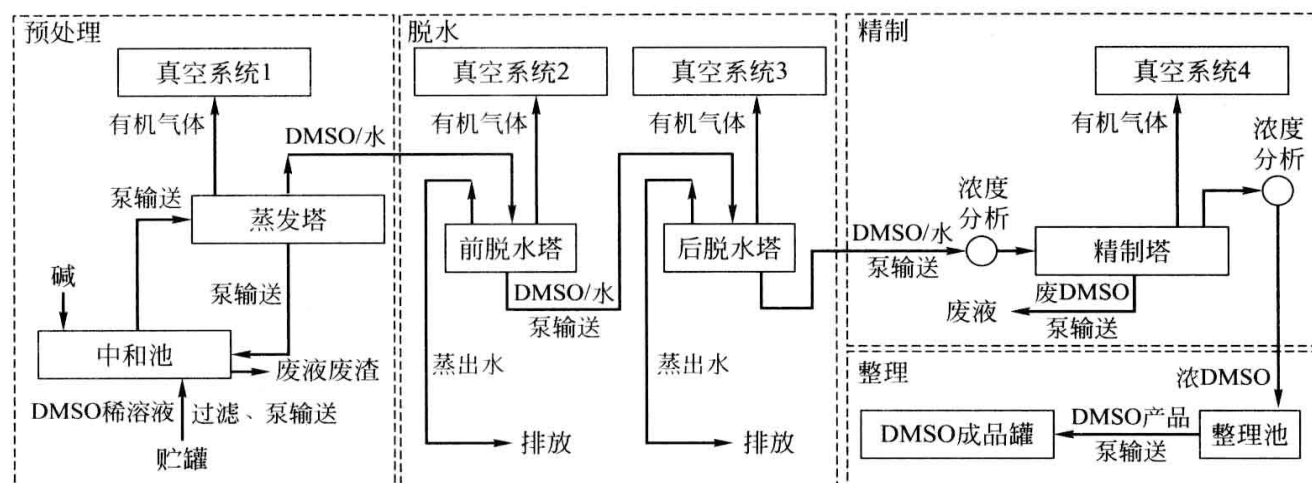


图 3.3 吉林石化公司工业化装置配套回收 DMSO 生产流程简图（多塔连续精馏）

3.3.2 工艺过程

多塔连续精馏过程分为预处理、脱水、精制、后处理四个工序，并有辅助真空系统。

（1）预处理

根据相应生产实践，适于碳纤维聚合生产的二甲基亚砜对还原类杂质（如二甲基硫醚）、透光度和金属离子要求比较高，而对水含量要求并不苛刻（最高允许 0.5% 的水存在）。同时为了防止水解，不允许溶剂 pH 值呈酸性。预处理的目的在于除杂和除酸。

除酸通过添加碱液的方式实现。使溶液达到一定的 pH 值（通常为 9~11），呈弱碱性。一方面满足聚合单元对体系无酸性的要求，另一方面也能防止 DMSO 在加热过程分解，减少还原物质（不饱和硫化物）产生概率。

除杂通过蒸发实现。DMSO 稀溶液不可避免混入机械杂质甚至溶入少量聚合物大分子，后者因处于溶液状态无法机械滤除。但如果不做处理，其后的塔设备可能因聚合物附着造成换热困难甚至堵塞。采用蒸发方法将各种杂质都留在釜底残液中，分离效果理想，同时能将前面添加碱液带入的盐类一并去除。

（2）脱水

经过预处理的 DMSO 稀溶液由泵定量输送进入前脱水塔，通过真空系统减压、再沸器加热、泵强制釜液循环实现第一次脱水，使塔釜液中 DMSO 浓

度可达到 80% 左右；再由泵定量输送进入后脱水塔。后脱水塔内工艺过程基本相同，在更高的真空条件下进行第二次脱水将塔釜液浓度提高到 99.5% 以上。两脱水塔依据分离效率选用不同的填料类型和填料层高度，并依据真空不同而选择温度条件。各塔顶组分主要为水，DMSO 含量远低于 1%，满足工业污水排放要求。

(3) 精制

将脱水获得的产物由泵定量输送进入精馏塔，在高真空下（绝压 30mmHg 以下）使用再沸器加热和泵强制釜液循环，由塔顶采出高浓度 DMSO，作为最终产品。

实际上脱水工序获得的 DMSO 已经符合产品的浓度要求，但直接使用釜底产品会将其可能含有的重组分、阻聚剂等带入聚合过程，对纺丝液品质影响严重。长期处于加热状态下精制塔釜液会有重组分积累，需要定期部分排放确保体系安全和蒸馏质量。

塔釜残液收集后可送至丙烯腈生产装置的废酸制硫工序再利用制硫。

(4) 后处理

碳纤维的聚合原料对金属离子要求高，后处理工序专为控制该指标设立。通过离子交换树脂，连续、快速脱除 DMSO 产品中的金属离子，满足特殊质量要求。

(5) 真空系统

除预处理外，本流程各工序及贮存都在真空条件下完成，但真空度各不相同。其中，单体分离和前脱水塔以及贮罐所需的真空度不高，采用普通水环机组即可实现；但后脱水塔和精制真空度较高，需要采用溶剂液环或喷射方式，罗茨泵也可使用但成本较高。从稳定工艺的角度出发，真空调节的可靠性是不够的，设置多套真空分别对应塔设备更加可行。对于蒸汽来源丰富稳定的装置，使用多级蒸汽喷射分别引出供应不同部位，成本更低。

(6) 物料和能量优化

实践表明，回收单元的能源消耗较大，在整个碳纤维生产中仅次于碳化单元，而蒸汽和循环水的消耗则居所有单元之首，能量方面的优化潜力很大。由于多塔连续精馏主要为连续过程，物料和能量方面的再利用大有可为。

在物料方面，各脱水塔顶产物主要为水，DMSO 含量低于 1%，几乎没有杂质，还有一定热量，回流以外的部分可连续输送到纺丝单元作为水洗工序的补充水，节约了大量脱盐水和能耗。

在能量方面，前脱水塔顶气相温度高、流量大，可以回收该物流冷凝放出的

热量作为后脱水塔的再沸器热源，能节约大量蒸汽；再通过热泵对各塔蒸汽凝水进行热量回收，可作为精馏塔再沸器的补充热源。

(7) 自动控制

在多塔精馏系统中，精确的自动控制尤为重要。首先必须选用多个温度测点对温度实现精确控温。由于工艺采用蒸汽加热，除了对每个精馏塔塔顶、塔中、塔底分别设置测温点外，还对蒸汽阀门前后压力进行测控，并反馈到 PLC 程序经过对参数的精确计算控制加热蒸汽阀门的开度，从而实现对精馏塔温度的控制。当温差离设定温度较大时快速升温，当快达到设定温度时缓慢升温。同时，通过温度的 PID 调节参数优化，使温度控制精确到 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 内。在溶剂回收系统中，精馏塔中 DMSO 的液位和流量直接关系到精馏后产品的浓度，因此还要对液位和流量进行准确控制，其主要是对阀门开度的控制，尤其是预处理塔属于半连续操作，塔内液位随着蒸馏而逐渐降低，需要人工干预阀门的开关和设置多重报警。

多塔连续精馏将分离过程从简单的双工序转化为真正的连续操作，同时增加了针对杂质的单独处理过程，是能够适用于工业化生产的方案。其优越性在于以下各点。

① 工艺平稳易控。整个分离过程完全连续，工艺平稳性能够很好保证；对多塔出料做连续检测，质量控制点和控制手段更加多样。

② 产品质量稳定。增加了预处理工序，有效去除了有害杂质；整理工序的存在满足了碳纤维生产特殊的质量需求。

③ 效率高。预处理工序降低了物料分解的概率，此流程下精制塔釜排放量远小于双塔半连续精馏，总的回收率可达 95% 以上。

④ 产品纯度高。由于增加了预处理，能处理溶有低聚物甚至凝胶的含 DMSO 废水，提高了环保和物料利用水平，并能避免对脱水塔构成损害。

⑤ 能耗低。将脱水过程分成顺次串联的连续过程，降低了单位能耗；同时对高品位热量回收利用，减少蒸汽消耗；产生的较清洁和包含一定热能水供应其他单元和工序，做到了能源和资源的双重再利用。

3.3.3 回收 DMSO 产品的应用评价

回收 DMSO 产品与商品 DMSO 性能对比详见表 3.1。由表 3.1 可见，回收 DMSO 产品各项指标达到商品 DMSO 指标要求。

表 3.1 回收产品性能指标和商品 DMSO 对比

项 目	商品 DMSO 原料指标	回收 DMSO 达到的指标
杂质/%	≤ 0.10	≤ 0.10
折射率(20℃)	1.4775~1.4790	1.4775~1.4790
水/%	≤ 0.10	≤ 0.10
结晶点/℃	≥ 18.20	≥ 18.10
酸值(以 KOH 计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	30	30
透光度(400nm)/%	≥ 96.0	≥ 96.0
钾(K)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	—	≤ 0.10
钠(Na)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	—	≤ 0.20
钙(Ca)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	—	≤ 0.25
镁(Mg)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	—	≤ 0.03
铁(Fe)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	—	≤ 0.07
总金属离子/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.65	≤ 0.65

为了进一步考察回收 DMSO 的应用效果,吉林石化公司进行了采用回收 DMSO 产品与新购 DMSO 商品按一定比例混合及全部采用商品 DMSO 的聚合生产试验。对比数据见表 3.2。由表 3.2 可以看出,在聚合工艺条件相同且其他原料使用方式不变的情况下,聚合釜出口物料的中控数据在正常控制指标范围内,跟踪纺丝单元也没有发现不利影响。由此证明混合使用回收 DMSO 产品及全部采用回收 DMSO 产品不会影响纺丝液质量。

为了连续考察采用回收 DMSO 产品与采用商品 DMSO 制备的纺丝液性能是否有明显差异,在相同工艺聚合条件下,连续 12 天对纺丝液进行分析对比。表 3.3 为纺丝液中控分析数据,其中前 6 天为使用商品 DMSO,后 6 天为使用回收 DMSO。由表 3.3 可见,两种 DMSO 用于聚合制得的纺丝液性能差异不大,平均值和离散性差异都不足 2%,由此可以证实,在工业生产中采用回收 DMSO 产品是可行的。

表 3.2 采用不同 DMSO 原料的聚合出口中控数据

序号	DMSO 原料	旋转黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	落球黏度/s	转化率/%	增比黏度
1	100%商品 DMSO	39.0	67.25	91.20	1.53
2	回收 DMSO : 商品 DMSO=30 : 70	40.0	67.29	90.50	1.52
3	回收 DMSO : 商品 DMSO=50 : 50	39.0	71.85	90.80	1.56
4	100%回收 DMSO	39.0	70.85	91.30	1.54

注:以上试验数据是在聚合 12h 时的测试数据。

表 3.3 不同 DMSO 用于聚合所得纺丝液的中控数据

取样日期		旋转黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	转化率/%	增比黏度
2009-8-28	商品 DMSO	48.0	97.2	1.47
2009-8-29		45.0	96.6	1.41

续表

取样日期		旋转黏度/Pa·s	转化率/%	增比黏度
2009-8-30	回收 DMSO	46.0	97.2	1.42
2009-8-31		48.0	98.8	1.44
2009-9-1		46.0	98.2	1.40
2009-9-2		45.0	98.0	1.40
2009-9-3		46.0	98.5	1.43
2009-9-4		46.0	99.0	1.32
2009-9-5		46.0	98.6	1.40
2009-9-6		45.0	96.9	1.38
2009-9-7		47.0	97.9	1.38
2009-9-8		47.0	96.5	1.47
商品 DMSO 平均值		46.3	97.7	1.42
离散性		2.9%	0.8%	1.9%
回收 DMSO 平均值		46.2	97.9	1.40
离散性		1.6%	0.7%	3.1%
平均值差异		－0.4%	0.2%	－1.9%
离散性差异		－1.3%	－0.2%	1.2%

参 考 文 献

- [1] 徐维浩, 陈寅生, 陈东辉. 二甲基亚砷回收的初步研究. 化学世界, 2002, S1: 102-106.
- [2] 李祺, 朱波, 李建, 于宽. DMSO 溶剂回收生产线控制系统开发. 工业加热, 2009, 38 (5): 57-60.
- [3] 中油吉林石化公司. T300 级碳纤维及原丝工业化成套技术研究报告. 2009.

4

PAN 基碳纤维安全生产及 废气处理技术

4.1 碳纤维粉尘的危害及处理方法

在碳化单元生产过程中，尤其在经过高温炉后的各工序中会产生少量直径只有几个微米、长度不定的碳纤维粉尘，这些粉尘会弥散飘浮在空气中，或黏附在地面、设备或操作人员身上。碳纤维粉尘对电气设备的危害是极大的，必须引起高度重视。

由于碳纤维具有良好的导电性，因此碳纤维粉尘作为导电粉尘对电气设备的危害极大。碳纤维粉尘会进入到防尘等级较低的电气设备内部，使电气元件短路，损坏电气设备；同时对电气设备的绝缘起破坏作用，并进一步降低其绝缘电阻，使电气设备的外壳、机座、机罩等金属部件带上危险的电压，并由此酿成触电事故。

吉林石化公司碳化中试装置内的 3[#] 驱动曾出现意外停车，经检查，该车间的变频器室内进入了碳纤维粉尘，碳纤维粉尘覆盖在了变频器的电路板上，由于电路短路使 3[#] 变频器烧毁，最终导致了碳化中试装置的全线停车。由于碳化焚烧炉控制室内进入了碳纤维的粉尘，致焚烧炉主风机变频器烧毁，造成车间的计划外停车。

通过多年的生产实践，我们认为碳纤维粉尘对安全生产造成的危害如下：

① 对现场控制柜中的电子元器件造成损坏，使设备失去控制；

② 对 DCS 控制室的电子元器件造成损坏，致使控制参数波动甚至装置停车；

③ 对 MCC（马达控制中心）控制室的电子元器件造成损坏，如变频器、SCR（可控硅）等，严重时会造成装置停车；

④ 对办公的电子设备（如电脑、打印机、复印机等）造成损坏，影响正常办公。

为防止上述危害的发生，确保安全生产，可采取各种防范碳纤维粉尘的处理措施。

① 加强生产现场和重要电气设备场所的人员着装管理。进出现场要更换鞋、衣、帽；进入 DCS 控制室和 MCC 控制室，要更换鞋、衣、帽；防止碳纤维粉尘的携带、传递和飘散。

② 对电缆通道实施封堵，防止碳纤维粉尘侵入。

③ 保持特定场所或区域正压，完善区域隔离措施，提高电气设备的防护等级。

加强对电气柜的密封，对电子元器件（电路板）表面实施加涂绝缘涂层处理。

4.2 丙烯腈聚合废料及尾气处理技术

4.2.1 固体及胶液废料的处理

PAN 纺丝液生产过程中会产生一定量的废原丝及胶液废料（占产量的 3%~5%）。

PAN 废液（胶块）的回收利用方法主要有水解法和溶剂溶解法。水解法是在酸、碱或高压等水解条件下，将 PAN 的—CN 转变为—COO—和—CONH—等亲水基团，水解后再利用。溶剂溶解法选择适当的溶剂溶解废胶，经过过滤等处理后加入纺丝原液中重复利用。

DMSO 法聚丙烯腈聚合产生的废胶块通常不再应用于纺丝，但溶剂可回收，因此适用水解法。具体操作方式如下。

将废聚合物装入篮式容器，定期集中装车，连容器一并放入指定热水槽中，在蒸汽加热下进行 24h 以上的高温煮沸，使其中的 DMSO 萃取进入水中。所得萃取液送到回收单元，与 DMSO 稀溶液一并贮存待处理。所得固体物捞出后机械粉碎。

纺丝单元水洗工序前产生的废纤维也可采用与废胶块同样方法的处理，但水洗工序后的纤维因溶剂含量极低，不再有回收价值，粉碎后直接作为废聚丙烯腈。

最终获得的废聚丙烯腈无毒无腐，可以直接堆埋，也可回收利用，主要用途如下。

① 制备高分子吸水树脂 聚丙烯腈废料在碱性条件下水解后，再加入交联剂，将所得交联聚合物经析出、烘干、粉碎、过筛，得高分子吸水树脂。因高分子中氰基转变成的羧酸基、酰胺基是亲水性基团，故此吸水树脂具有较高的吸水能力。例如：将聚丙烯腈废料水解液中加入交联剂甲醛，得到了吸水为 $500\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的交联共聚物；与水解产物相溶性较好的甘油环氧树脂作为交联剂，得到的吸水树脂具有较高的吸水能力，其吸水可达 $800\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，且成本低廉。

② 制备水处理剂 利用废聚丙烯腈水解产物制得的高分子絮凝剂，其絮凝效力比传统的无机盐絮凝剂强，污泥脱水效率高，对造煤厂的废水具有良好

的絮凝效果。以聚丙烯腈废丝为原料与双氰双胺在碱性溶液中反应，成功地合成有多种活性基团的聚合物，该聚合物对染料废水脱色及炼油厂脱油、除酚效果比聚合氯化铝、聚丙烯酰胺等絮凝剂好。

③ 聚丙烯腈水解产物可有效防止锅炉、管道、热交换器表面以及油田注水的结垢，因此可用聚丙烯腈废料水解氧化降解制得阻垢剂。实验结果表明，当水中 Ca^{2+} 浓度为 $200\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，阻垢剂加入量为 $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，对 CaCO_3 的阻垢率接近 100%。

④ 制备铸造用黏合剂 聚丙烯腈水解产物作为黏合剂已在铸造中得到应用。该黏合剂具有抗拉强度高、溃散性好、发气量小、不蠕变等特点，是一种具有优良铸造性能的黏合剂。但因主要成分是吸湿性很强的聚丙烯酸钠，在放置过程中因吸湿使砂芯强度急剧下降；据报道，聚丙烯腈废料经催化加压水解后再交联制备铸造黏结剂可较好地解决这一问题。

⑤ 制备印染助剂 聚丙烯腈碱性水解产物的各种成分符合匀染剂的要求。聚丙烯腈水解产物中非离子型极性基团— CONH_2 具有强的吸附染料颗粒能力，离子型亲水性基团— COO^- 能结合自由水分子，使自由水含量降低，导致染料泳移发生困难。在聚丙烯腈水解产物中再加入某无机盐电解质，该电解质能破坏染料颗粒分散保护，使染料颗粒产生轻度松散自聚。因此聚丙烯腈水解液使用于涤纶、涤棉、涤黏织物的热熔染色，抗迁移效果好，使加工后织物匀染和加深效果明显提高，能节约分散染料、还原染料及硫化染料。将聚丙烯腈碱法水解得到的聚丙烯腈胶进行交联处理，得到变性聚丙烯腈胶。聚丙烯腈胶和变性聚丙烯腈胶是活性染料理想原料。

4.2.2 聚合单元丙烯腈废气的处理

聚合单元丙烯腈废气的排放环保要求见表 4.1。

表 4.1 丙烯腈排放环保要求

最高允许 排放浓度 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	最高允许排放速率 / $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$				无组织排放监控浓度限值 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
	排气筒/m	一级	二级	三级	监控点	浓度
22	15	—	0.77	1.2	周界外浓度最高点	0.60
	20		1.3	2.0		
	30		4.4	6.6		
	40		7.5	11		
	50		12	18		
	60		16	25		

聚合单元真空机组的抽出气体和聚合釜等设备放空口的无组织排放的气体内可能含有少量丙烯腈，直接排放瞬间浓度可能超出环保要求，应对其进行处理。

因二甲基亚砩本身毒性小、难挥发，不属于大气污染物，对丙烯腈溶解性又非常好，因此上述含丙烯腈气体的处理方法可采用汇入放空总管后用 DMSO 溶剂吸收。

试验装置可在放空总管出口使用吸收罐吸收丙烯腈废气。装置内所有含丙烯腈气体的放空管路就近汇入放空总管，通过一个出口恒压的引风机，根据压力条件合理设置插底管，利用 DMSO 静置吸收，定期更换吸收液。但工业装置由于规模较大或具有带压氮封系统的装置因管路压力条件复杂，应设置专用的吸收塔。废气由吸收塔底部进入吸收塔，DMSO 则在泵驱动下连续送至吸收塔顶部，经由喷嘴分散成雾状进入填料层（一般阶梯环或短拉西环均可）。气相中的丙烯腈与逆向流动的液相 DMSO 接触而被其吸收，再由底部排出。

利用吸收塔可吸收废气中 99% 以上的丙烯腈，剩余气体完全能够满足环保排放要求，高空排放即可。该吸收液流量很小且稳定，可以直接汇入单体吸收液中重复利用。溶剂回收单元预处理部分的含丙烯腈气体也可采用相同方法吸收，满足环保排放要求。

4.3 碳化废气焚烧技术

碳化单元生产过程中，从氧化炉、低温碳化炉和高温碳化炉排放出大量废气。

4.3.1 废气的特性

在氧化过程中，伴随着分子内环化和分子间交联反应，释放出 HCN、NH₃、H₂、CH₄、CO 和 CO₂ 等小分子，没有环化或交联的大分子链发生热裂解也以小分子的形式逸出。氰基环化放出的热量也使已形成的梯形结构末端亚氨基以氨的形式脱出，这是最终形成梯形结构的反应过程。

在碳化过程中，非碳元素 O、N、H 逐步被去除，生成含碳量在 90% 以上的碳纤维，此过程释放出大量的 HCN 以及 NH₃、H₂、H₂O、CO 和 CO₂ 等。HCN 在 200℃ 开始释放，在 400~700℃ 和 800~900℃ 有两个释放的高峰，释

放总量高达 $94.46\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 原丝。

低温碳化炉的炉温一般设计为 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 。在这段温区预氧丝结构发生了剧烈变化，其质量有 $40\% \sim 50\%$ 要热解成气体逸出，是结构转化的关键阶段，碳化过程中不同温度下发生的各种化学反应见第 1 章图 1.63 所示。从图 1.63 可以看出， 700°C 左右是碳化转化的敏感温度，预氧丝中结合的 $8\% \sim 10\%$ 的氧以 CO 、 CO_2 和 H_2O 小分子逸走，同时释放出大量的 HCN 和 NH_3 。 700°C 之后释放出的主要是 HCN 和 N_2 ，是小的碳环缩聚为大环的产物，是向乱层石墨结构转化的过程。

在 1000°C 之前释放出的废气中主要是含氧小分子、 HCN 及焦油； 1000°C 之后释放出的废气中主要是 N_2 和 HCN 。表 4.2 列出 PAN 基预氧丝在低温区域和高温区域的热分解、热缩聚副产物的组成。显然，对纤维造成污染危害的焦油主要产生在低温区域，而且量非常大，约占纤维质量的 11% ；碳化温度在 1000°C 以上时，主要分解产物是 N_2 ，约占纤维质量的 14% ，而几乎没有焦油产生。所以，高温碳化炉排出的废气可以直接放空，不必处理。

表 4.2 预氧丝的高温分解产物

单位：%

温度/ $^\circ\text{C}$	HCN	NH_3	N_2	H_2O	CO 、 CO_2	焦油
$700 \sim 1000$	8	7	0	8	2	11
>1000	4	0.1	14	1	1	0

总之，在生产碳纤维过程中产生的废气除氰化氢外，还有氨气（ NH_3 ）、一氧化碳（ CO ）、甲烷（ CH_4 ）和乙烷、较多的焦油等。因此在处理废气时应考虑到它们的特性。

4.3.2 处理方法

废气处理的方法较多，主要有化学吸收法、物理吸附法、催化裂解法和焚烧法。由于在碳纤维生产中产生的废气成分复杂，毒性较大，化学吸收法易造成二次污染，使用碱液对 HCN 进行化学吸收生成 NaCN ，其也是一种剧毒物质，反应方程式如下： $\text{HCN} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$ ；但 NaCN 的结构极不稳定，遇水重新分解成 HCN ，反应方程式如下： $2\text{NaCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCN} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ，由于碳化过程中释放出的废气中含有大量的 H_2O 和 CO_2 ，具备 NaCN 分解的条件。所以化学吸收法现存在的问题较多。由于 HCN 属于难吸附气体，活性炭等材料对其很难吸附，并且废气中还存在焦油等多种组

分，因此使用物理吸附法处理废气无法达到排放标准的要求。由于废气中含有原丝油剂产生的挥发物（含有 Si），易造成催化剂中毒，催化裂解法在废气处理中也不适合。因此，碳纤维的生产厂一般均采用焚烧法处理废气。

焚烧是目前处理各种工业废物最快速、最有效的方法。实际上所有的有机化合物都能被焚烧并确保达到某种程度的销毁。焚烧所用燃料一般为柴油、天然气和液化石油气，由于天然气的燃烧值较高，价格便宜，因此首选天然气作为燃料。为达到销毁废气的目的，燃烧的温度要达到 850℃ 以上。

氧化炉中产生的废气气量较大，但有毒气体的浓度较低；碳化炉中产生的废气量较小，是氧化的 1/20~1/40，但有毒气体的浓度较高，尤其是 HCN，主要是在碳化炉中产生。根据此特点，废气可同时由一个焚烧炉直接燃烧处理，但其所需燃料较多，能耗较大；比较优化的方案是氧化炉产生的废气使用蓄热式焚烧炉（Regenerative Thermal Oxidizer，简称 RTO，下同）处理，碳化炉产生的废气使用直燃式焚烧炉（Thermal Oxidizer，简称 TO，下同）处理，可较大地节省能源。

4.3.2.1 直燃式焚烧炉（TO）

直燃式焚烧炉可用来直接处理氧化炉、碳化炉及其他工艺过程中产生的废气，也可以单独处理碳化炉产生的废气。对于前者，废气处理的工艺过程简单，焚烧炉运行较平稳，但由于需要将大量的废气加热到 850℃ 以上，余热回收困难，尾气的排放温度在 300~400℃，能耗较高；对于后者，与蓄热式焚烧炉（RTO）一起使用，RTO 用于处理氧化炉的废气，通过蓄热体将热量充分回收换热，并且直燃式焚烧炉处理碳化炉的废气量大大减少，通过余热回收尾气的排放温度能够达到 200℃ 以下，节省了能源，但由于废气中含有硅，蓄热体容易堵塞，因此需要定期清理更换蓄热体。

（1）工艺流程

吉林石化公司百吨级碳纤维生产线的废气处理技术为自主开发的废气焚烧技术（图 4.1），设备由德国 Durr 公司制造。该废气焚烧技术是采用直燃式废气焚烧技术，对氧化和碳化过程中产生的废气进行焚烧。该废气焚烧装置在有效处理废气的同时，还能将焚烧产生的热量进行回收利用，如通过热交换器，将废气中的热量传递给氧化用的新鲜空气，节约了一定的能源。

焚烧系统由焚烧炉、换热器、管壳式废气预热器及烟囱组成。焚烧炉由排风机、燃烧室、全自动点火器及控制系统组成。通过采用多个换热器，使氧化炉的废气经换热进入焚烧炉，新鲜空气经加热作为氧化炉的新鲜风补充，该方法工艺简单，达到环保要求，高效节能，生产运行平稳。

简单地焚烧处理含氮废物，所释放的氮氧化物（ NO_x ）会远远超出环保部门和管理机构的规定。 NO_x 在空气中的存在是形成酸雨的主要原因，其排放量备受人们关注。因此，还需采取特殊的处理措施抑制氮氧化物产生。

传统的抑制 NO_x 生成的燃烧技术可概括为偏离化学当量燃烧法，即在局部的燃烧区域中化学当量比不在燃烧反应化学当量比的范围，从而抑制 NO_x 的生成。在高温空气燃烧技术中，由于燃烧用空气被预热到很高的温度（ $\geq 800^\circ\text{C}$ ），大大超过了燃气的着火温度，因而燃气只要遇到氧就可发生剧烈化学反应，着火、燃烧的稳定性极好。日本长谷川敏明对丙烷燃烧过程的研究表明：当空气温度高于 900°C 、含氧量在 5% 时，仍可获得稳定的燃烧火焰。假如助燃空气中氧浓度比较高，则燃料中的 C、 H_2 、CO、碳氢化合物等可燃成分与氧混合加快反应生成 CO_2 和 H_2O ，同时也将生成大量 NO_x 。假如助燃空气中氧浓度比较低，则燃烧过程将受到控制。由于燃气与氧气的燃烧反应活化能低于氧原子与氮气的反应活化能，所以，燃气首先与氧气发生燃烧反应；只有当氧气有剩余时，氧原子和氮原子才进行反应生成 NO_x 。只要合理控制炉内的氧浓度，使其在整个炉膛空间分布均匀且较低，则燃烧过程将充满整个炉膛空间，不会出现局部炽热点，使整个炉膛内温度分布均匀，抑制了燃烧过程最高温度的出现，降低 NO_x 的生成。

Jianwei Yuan 和 Ichiro Naruse 的数值模拟结果表明：氧浓度为 4% 时（采用氮气稀释空气），火焰最高温度与平均温度的比值不大于 1.1，而氧浓度为 21% 时，燃烧器出口附近火焰最高温度与平均温度的比值为 1.57。与传统火焰温度分布相比，高温低氧燃烧过程中火焰的最高温度相对较低，但整个炉膛内的平均温度较高，强化了炉内换热。实际研究表明，当燃烧温度低于 1300°C 时， NO_x 生成量比较少。这样，尽管空气被预热到很高温度，但由于火焰的最高温度相对较低，则抑制了 NO_x 的生成，如空气预热到 1150°C ，空气含氧由 21% 降到 2% 时， NO_x 的生成量由 $3750\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 减少到 $54\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

采用上述低氮氧化物生成的燃烧原理，John Zink 公司开发出了 N Oxidizer TM 焚烧炉。其利用专利技术的三阶段焚烧工艺（图 4.3），首先在贫氧状态下燃烧，然后被冷却到更低的温度，最后在中等温度和超量氧的条件下再次氧化，可以限制焚烧过程中氮氧化合物的形成。该系统利用三段燃烧技术可达到极低的氮氧化物的排放量。

① 三段燃烧工艺概述 在第一阶段，废弃物、燃料和少于化学计量要求的氧气一起燃烧。通常情况下，氧气由燃烧气提供，但也可能由含氧的废气流提供。该阶段的温度被控制在 1200°C 或以上并保持 2s 左右的时间。在缺少氧

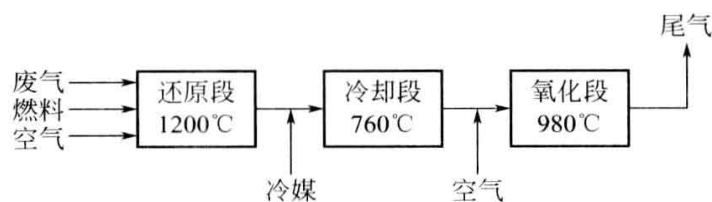


图 4.3 三段燃烧原理图

气条件下的燃烧可生成二氧化碳、水和一定数量的易燃物（如一氧化碳和氢气）。为了限制氮氧化物的形成，易燃物生成的比例由被燃烧的含氮废弃物的类型决定。例如，燃烧氨气或者丙烯腈时，易燃物生成的比例是 8%~10%，而含氮氧化物的废弃物流生成易燃物的比例是 16%~18%。

由于不能准确地知道废气成分，一般是不可能通过向系统注入适量的助燃气来保持一定的与易燃物生成的化学计量比例，但可以用分析仪器来测量助燃气与易燃物的比例。易燃物被用于形成炉膛的还原气氛，并通过调节燃烧器的助燃气注入量来控制。高温和低化学计量比例的环境促使有机化合物分裂，生成自由氮。自由氮和易燃物争夺有限的氧气，使氮不易被氧化成氮氧化物。如果废物流中含有氮氧化物，氮氧化物和碳氢化合物在燃烧室内发生反应，或者氮氧化物在炉膛里和一氧化碳和氢气反应，都生成了氮元素。

第一阶段燃烧后的产物包括一定量的一氧化碳、氢气、二氧化碳、水和残留的碳氢化合物，在第二阶段被冷却，以便第三阶段在注入氧气的条件下自燃。冷却是为了保证最后这个阶段的燃烧能保持在一个中等的温度，如果较高的温度容易导致热氮氧化物的形成。这种冷却一般是通过向第一阶段的废气流注入基本上不含氧的冷媒来实现。冷媒包括水、蒸汽或者回收的废气。水作为媒介，成本低，在下游生成的气流也小，蒸汽成本太高而很少用。回收的废气流作为媒介的优点是保证下游的锅炉热回收量是三种冷媒中最多的，缺点是很有可能腐蚀（如果废气流中含有氯化烃等物质）燃烧系统的废气回收管道。

第三阶段燃烧，是氧化阶段，对第一阶段产生的一氧化碳、氢及剩余的碳氢化合物进行氧化。对最后阶段的废气在干燥的条件下注入空气使氧气含量超出 1.5% 或 2%。温度控制在 980~1100℃ 以限制热氮氧化物的形成。第三阶段的温度和停留时间应该保证把第一阶段产生的一氧化碳充分消除（即氧化），一般停留 1s 即可达到效果。该阶段温度、盈余氧气量、停留时间的选择需要在消除一氧化碳和限制氮氧化物形成之间保持一个平衡（既要消除一氧化碳，又要利用一氧化碳来阻止自由氮和氧气的结合成氮氧化物）。

② 设备结构 上面三个阶段的燃烧都发生在一个含耐火涂层的碳钢容器

里，前端有一个高强度的燃烧器。这个燃烧器对助燃气加高压，从而产生强烈的涡流，使空气、废气以及燃料充分地搅拌。另外，高强度燃烧器的应用保证了焚烧炉能在贫氧环境下良好运行。燃烧器的高温和涡流可以帮助分裂废气流中的含氮化合物。在含氮氧化合物的废气流中，可以使燃料中的碳氢化合物和氮氧化合物中的氧发生反应生成氮元素。

第一阶段是还原阶段，还原炉是圆柱状，内含耐火涂层，使气体在1200℃下停留2s。由于高温和还原环境，一般配备高氧化铝含量的耐火砖和铸铁铸造耐火陶瓷作为耐火材料。

第二阶段是冷却阶段，该阶段使用文丘里管来最大限度地混合还原炉燃烧后的剩余气体和冷媒。作为冷媒的水通过雾化喷枪注入，蒸汽通过喷嘴注入。回收的废气通过含耐火涂层的文丘里管端口注入。水或者蒸汽一般是注入文丘里管的下游，而回收的废气是注入文丘里管中。炉体部分是含耐火涂层的碳钢材料。

第三阶段是氧化阶段，废气通过第二个端口进入到另一个文丘里管完全燃烧。炉内由含耐火涂层的碳钢圆柱管构成。燃烧后产生的高温尾气通过一定高度的含耐火涂层的烟囱排掉。

③ 控制部件 易燃物分析仪测量一氧化碳和氢气含量以监测在还原炉内的还原环境。助燃物控制器控制调节还原阶段的燃料含量来控制反应后易燃物生成量。通过控制燃料的注入量来调节还原炉内的温度。第二阶段冷却区域的温度可通过调节冷媒（水、蒸汽或者回收废气）的注入量来调节。含氧量分析仪通过分析最后阶段释放废气中含氧量来控制再氧化用空气的流量。再氧化炉内的温度一般控制在980~1100℃内。

④ 余热回收 为了回收剩余的热能，可以在第三阶段的下游安装换热器或者废热锅炉来生成蒸汽。换热器可以为工艺用的新鲜空气或洁净氮气预热，用于碳化生产线的其他设备，如氧化炉、碳化炉等；对于废热锅炉针对不同的应用，可使用带水管或者烟管的锅炉。一般来说，一部分被换热冷却后的废气用于第二阶段的冷却。这样可以最小限度降低废气热损失，并使热回收率高达85%。余热回收需要进行综合考虑，不是热回收率越高越好，要考虑设备的投资、回收热的利用效率和运行成本等，需要选出一个平衡点。

4.3.2.2 蓄热式焚烧炉（RTO）

自从1982年英国的Hotwork Development公司和British Station研究所合作开发出世界上第一座填充球蓄热式炉以后，一些工业发达国家相继开发和采用了这项技术。蓄热式废气焚烧炉（RTO）是新一代有机废气处理设备。与

传统的催化燃烧、直燃式热氧化炉 (TO) 相比, 具有热效率高 ($\geq 95\%$)、运行成本低、能处理大风量低浓度废气等特点, 浓度稍高时, 还可进行二次余热回收, 大大降低生产运营成本。蓄热式燃烧技术能够最大限度地回收烟气的热量, 大幅度地节约燃料、降低成本, 并减少 CO 和 NO_x 的排放量。这项技术在国际上被称为 21 世纪的关键技术之一。传统两床 RTO 的 VOC (大气污染物) 去除率约 98%。蓄热式炉的技术特点主要表现在以下两个方面: 一是陶瓷蓄热体比表面积大, 传热效率高; 二是换向设备换向间隔时间短 (仅为 0.5~3min), 可靠性强。蓄热式焚烧炉见图 4.4。

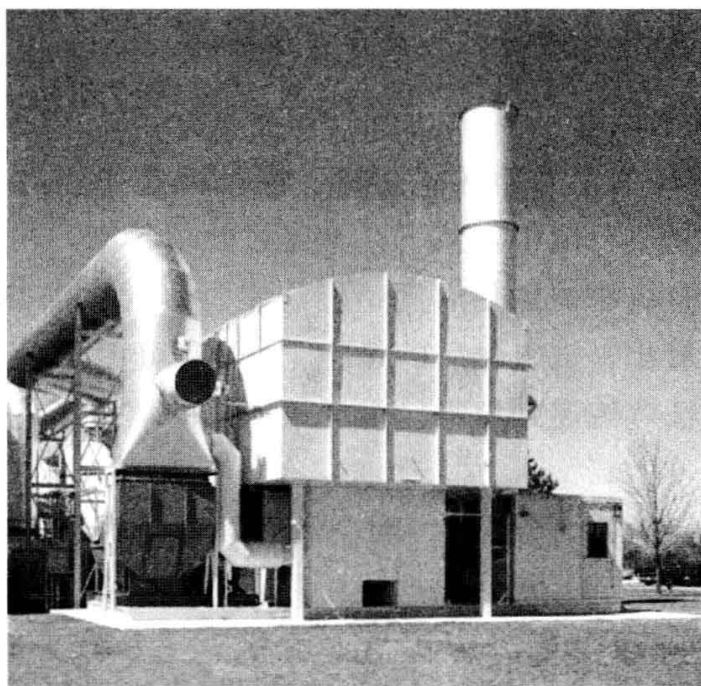


图 4.4 蓄热式焚烧炉 (RTO)

蓄热式焚烧炉处理的废气可以是低浓度的、大风量的; 废气中含有多种有机成分或有机成分经常发生变化的; 含有容易使催化剂中毒或活性衰退成分的废气。但不适用于处理含有较多硅树脂废气。

蓄热式焚烧炉性能特点为: 具有很高的 VOC 去除率, 两床设备的 VOC 去除率达 98% 以上, 三床设备的 VOC 去除率超过 99%; 超低运行成本, 当 VOC 浓度达到 $450\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 不需要额外的燃料消耗, 如 VOC 浓度更高, 还可进行二次余热回收而大大降低生产成本; 热效率高达 95%; 处理过程不产生 NO_x 等二次污染; 处理风量范围极大 ($5000 \sim 200000\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$); 具有全自动控制, 操作简易, 维护方便。

综上所述, RTO 比较适合处理碳纤维生产中氧化炉产生的大流量低浓度的废气, 现已应用到国内外各大碳纤维生产线上。

(1) RTO 的结构

RTO 装置主要包括 2 或 3 个蓄热填料床（用于热回收利用）、燃烧室、燃烧器系统以及必要的废气导向系统，包括各种阀门和风机。

蓄热填料床中装有陶瓷填料，并衬有一个绝热层，用于隔绝反应时产生的高温。燃烧室位于蓄热填料床的上方，将蓄热填料床相互连通，燃烧室内衬有纤维保温材料。燃烧器系统带有单独的燃烧空气接头，设于 RTO 装置的一侧，操作人员可以接近进行各种必要的操作。

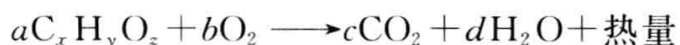
带有废气管道、净化气管道、废气入口阀和净化气体出口阀，以及位于冲洗空气入口处的调节风门。所有阀门和调节风门均位于蓄热填料床的底部，以便于检查维修。

(2) RTO 的基本原理

RTO 蓄热式焚烧装置为循环式运行。废气流首先经过由时序控制的调节风门进入到一个蓄热填料床中，从下往上流过热填料床，在这一过程中废气得到预热，大部分的有机物被氧化后到达燃烧室。废气被加热到大于 800°C ，剩余的有机物被完全氧化。被氧化后的热净化气将从上往下流过其他填料床，在这个过程中热量从气体传递到填料。最后被加热的填料床将成为下一个循环中的废气输入床。

两床 RTO 主体结构由燃烧室、两个陶瓷填料床和四个切换蝶阀（或两组提升阀）组成（见图 4.5）。刚启动时，可用天然气、柴油或电来预热陶瓷填料床，当有机废气进入陶瓷填料床 1 后，填料床 1 放热，有机废气被加热到 800°C 左右后在燃烧室燃烧，燃烧后的高温洁净尾气通过陶瓷填料床 2，填料床 2 吸热，高温尾气则被填料床 2 冷却后，经过切换阀排放。经过一段时间后阀门切换，有机废气从陶瓷填料床 2 进入，填料床 2 放热加热废气，废气被氧化燃烧后通过填料床 1，填料床 1 吸热，高温气体被冷却后通过切换阀排放。这样周期性地切换，就可连续处理有机废气。

反应方程式为：



对 VOC 排放浓度和排放速率要求较高的情况下，可设计三个或五个蓄热床，每个蓄热床依次进行蓄热-放热-吹扫的循环过程，如图 4.6 所示，在有 3 个蓄热填料床的 RTO 系统中，净化废气进入出气填料床之前，在上一循环中这个填料床已经预先被冲洗。在这种运行模式下，每个循环中始终有一个填料床处于被冲洗状态，从而避免了在每次阀门切换时，在净化气出口处污染物聚集，并且减少切换时蓄热床下部未经过燃烧室的废气排放到大气。

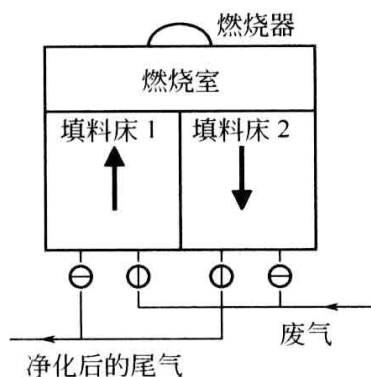


图 4.5 两床 RTO 工艺原理图

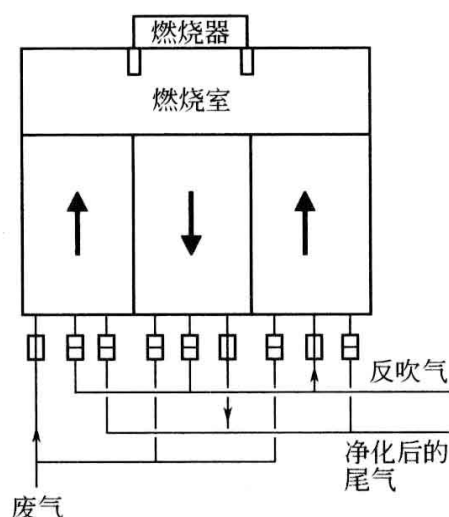


图 4.6 三床 RTO 工艺原理图

如图 4.7 所示，RTO 净化后的尾气温度比处理的废气温度高 $25 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，如氧化炉排放的废气温度为 220°C ，尾气的温度大致在 270°C ，远低于直燃式焚烧炉尾气温度。根据用户的实际需求，在 RTO 与排放尾气的烟囱之间加设所需的换热器，可对焚烧后的热量进行二次余热回收，经换热后排放至烟囱的尾气温度可低于 150°C 以下。回收方式可以是加热导热油、水、风，产生蒸汽等。被加热介质的温度越低，回收的热量越高，其中热风直接回用的热回收效率最高。通常是加热新鲜空气，供氧化炉补充新风。

(3) 关键部件

① 蓄热体 蓄热体是 RTO 的关键部件，蓄热体有陶瓷小球和陶瓷蜂窝体，发展趋势是采用陶瓷蜂窝体。陶瓷蜂窝体见图 4.8。其材质为堇青石质、莫来石质、铝质、刚玉莫来石质等；规格尺寸为 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \times 150\text{mm} \times 150\text{mm}$ 、 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 150\text{mm}$ 、 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 300\text{mm}$ 等。孔数为 25×25 、 40×40 、 43×43 、 50×50 、 60×60 等；孔形为正方形、矩形、正六边形、圆形、三角形等。其高温段材质为高纯铝质材料，有

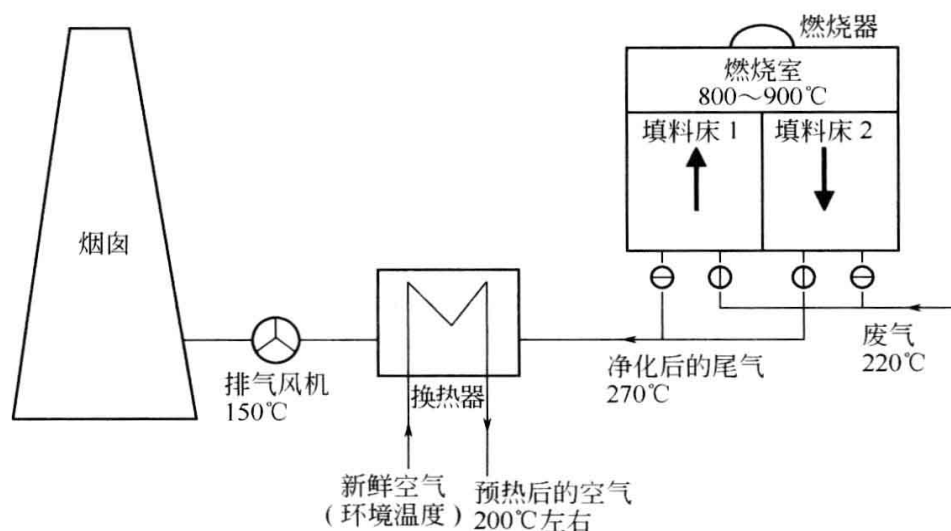


图 4.7 RTO 余热回收流程图

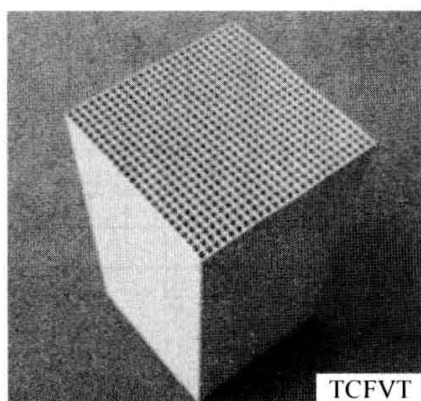


图 4.8 陶瓷蜂窝体

较高的耐火度和良好的抗渣性；中部采用莫来石材料；低温段材质为堇青石，其特点是在低于 1000℃ 的工况下具有较好的抗腐蚀和耐急冷急热性。

与颗粒状蓄热体（球形蓄热体）比较，蜂窝状蓄热体有如下优点：单位体积换热面积大，100 孔 · in⁻² 的蜂窝体是 $\phi 15\text{mm}$ 球比表面积的 5.5 倍、 $\phi 20\text{mm}$ 球的 7 倍。在相同条件下，将等质量气体换热到同一温度时的蜂窝体体积仅为球状蓄热体的 1/3~1/4，重量仅为球的 1/10 左右，这就意味着蜂窝体蓄热燃烧器构造更轻便、结构更紧凑。蜂窝体壁很薄（仅 0.5~1mm），透热深度小，因而蓄热、放热速度快，温度效率高，换向时间仅为 30~45s，这比球状蓄热体的换向时间 3min 大大缩短，更利于均匀炉内温度场。其主要技术要求如下。

a. 蓄热能力 单位体积蓄热体的蓄热量要大，这样可减小蓄热室的体积，需要通过材料的比热容（ C_p ）来衡量。

b. 换热速度 材料的热导率 λ 可以反映固体内部热量传递的快慢，热导率大可以迅速地将热量由表面传至中心，充分发挥蓄热室的能力。

c. 热震稳定性 蓄热体需要在反复加热和冷却的工况下运行，在巨大温差和高频变换的作用下，很容易脆裂、破碎和变形等，导致气流通道堵塞，压力损失加大，甚至无法继续工作。

d. 抗氧化腐蚀性 有些材料在一定的温度和气氛下发生氧化和腐蚀，会堵塞气体通道，增加流通阻力。

e. 压力损失 在气体通过蜂窝体通道时，会产生摩擦阻力损失，在流经两块蜂窝体交界面时因流通面积突变和各个通道之间可能发生交错而产生局部阻力损失；前者对传热有利，后者对传热是不利的，因此应尽力减少局部阻力损失来降低风机的动力消耗。

f. 经济性 它是一个重要的指标，一种蜂窝体如果各种性能都好，但成本很高，推广和应用会受到限制。

② 换向阀 由于必须在一定的时间间隔内实现废气与净化后的尾气的频繁切换，换向阀也成为与余热回收率密切相关的关键部件之一。烟气中含有较多的微小粉尘以及换向阀需要频繁开关，势必对部件造成磨损，这些因素应当在选用换向阀时加以考虑。如果出现阀门密封不严、压力损失过大、密封材料不易更换、动作速度慢等问题，会影响系统的使用性能和节能效果。

现在国内外较通用的是四腔四通换向阀。北京科华神雾工业炉公司发明的四腔四通换向阀，是专门供工业炉窑空气、煤气与烟气系统集中换向使用的，如图 4.9 所示。该阀采用立式双列布置，共四通道，采用液压或气压驱动，上下部通道为废气和净化后尾气的出入口，左右通道分别接蓄热室。阀瓣与阀座采用平面密封，阀座上镶有耐温耐腐蚀特种密封材料，具有一定密封补偿性能，上下阀瓣采用柔性连接、密封可靠。左右两组阀通过一个连杆由液压缸（或汽缸）驱动同时动作，对角两密封面可通过调整连接杆及驱动杆上的螺纹达到同时可靠密封。两只驱动油缸一次动作只使用其中一只，并只使用无杆

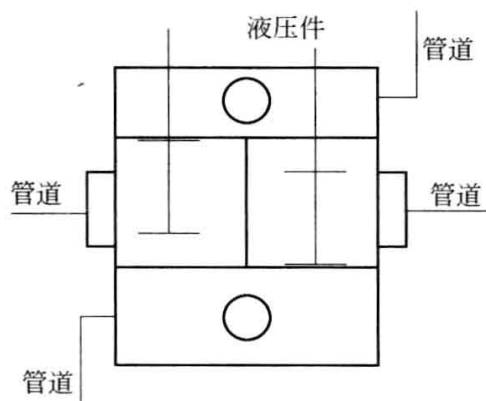


图 4.9 四腔四通换向阀结构示意图

腔，两缸交替动作，可使两边作用力及动作速度相同。换向阀何时换向由整个燃烧系统要求决定，可以通过时间控制，也可以通过温度控制。换向装置由一套专门的控制系统进行控制，可以实现自动定时换向或手动换向，换向系统的各设备按逻辑程序动作，并进行自动安全保护。

(4) RTO 存在的问题

蓄热式燃烧技术虽然有很多优点，但也存在一些不足。

① 蜂窝体的使用寿命不高 目前国内蜂窝体的使用寿命均不是很高。加热炉上的蜂窝体使用寿命一般为 3~6 个月，甚至出现过使用一个星期就大量碎裂的情况。蓄热体在使用过程中经常出现的问题主要有熔化、软化、破裂、堵塞和腐蚀等，其中蓄热体材料的抗热震稳定性差是工程设计中最常出现的问题。造成以上问题的原因主要有以下两点。

a. 材料问题 蜂窝体长期工作在急冷急热、带有腐蚀性气体的恶劣环境中，经常承受着高温作用和因内外温差变化而引起的应力作用。这种工作环境对蓄热体的材料提出了苛刻的要求。为了增加蓄热量，减小蓄热室的体积，需要增加蓄热体的密度。但抗热震稳定性与密度在一定程度上是互相矛盾的，即密度越高，抗热震稳定性一般都比较差。在使用过程中，蓄热体与气流进行热交换，一些带有腐蚀性的气体和颗粒会对蜂窝体产生不利影响。比如酸性气体会对蜂窝体产生腐蚀作用；微小颗粒（二氧化硅等）会附着在蜂窝体表面而堵塞气体通道等。

b. 偏流问题 在排烟阶段，烟气流经蜂窝体时将显热贮存在蜂窝体中，加热蜂窝体；在燃烧阶段，废气流经蜂窝体时被加热，余热被重新带回炉内。以上的任何一个阶段，如果气体在蓄热室内出现偏流，经过若干次换向后容易导致蜂窝体局部高温而产生热应力。当产生的温度应力超出其承受极限时，蜂窝体就会破裂。

② RTO 的节能效果不确定

a. 通过蜂窝体的烟气量不确定 蓄热式燃烧要想最大限度地回收烟气中的显热，就必须最大限度地使烟气流经蓄热室。如何在不影响燃烧效果的前提下，增加流经蓄热室的烟气量，是制约蓄热式燃烧技术节能效果的瓶颈。

b. 蜂窝体体积的大小不确定 蓄热室中蜂窝体的体积大小必须合适，蜂窝体的多少与排烟量、蜂窝体的比表面积、烟气温度、蜂窝体的传热系数、比热容等诸多因素有关。如果蜂窝体少，在一个换向周期内无法将烟气中的显热全部回收，节能效果下降。如果蜂窝体多，会使排烟温度过低，腐蚀性气体以及水蒸气在其内大量凝结，影响工作性能和使用寿命。但在设计蓄热室时，不

能单纯为了减小其体积而一味地提高蜂窝体的比表面积，要考虑蜂窝体的堵塞问题，同时还应考虑蜂窝体的质量是否能将一个换向周期内的烟气显热全部吸收。

c. 蓄热室内气流的均匀度不确定 气流在蓄热室中能够均匀流动时，会提高蜂窝体的利用率，从而提高蓄热室的温度效率和热效率，同时还可以减小蜂窝体因各处温度不均产生危险的温度应力。为了提高蓄热室内气流的均匀度，一般采取的措施有增加烧嘴内扩散段的长度、安装导流板、防止蜂窝体之间互相遮蔽、尽量避免气体流道出现剧烈的转弯等。引风机的工作能力、切换阀的密封性能等也是保证节能效果的关键因素。蓄热室气流分布状况将影响蓄热室的热交换能力、预热温度、蜂窝体的使用寿命等，所以提高蓄热室内气体分布的均匀性是一个迫切需要解决的问题。

RTO 是一种新型、高效、环保的蓄热式燃烧技术，在环境污染日益严重的情况下，这种技术顺应了当前的形势，具有广阔的发展前景。

4.3.2.3 废气焚烧方案的比较

如表 4.3 所示，直燃式焚烧炉处理全部废气的方式能耗巨大，运行成本高，相比之下，RTO+TO 的废气处理方式，能耗较小，运行成本低（是单一直燃式焚烧的 43.3%）。在能源日益匮乏的今天，我们应当考虑如何节能减排，以达到可持续发展的目的。

表 4.3 典型工业级碳纤维生产线的废气处理方案对比表

技术参数	RTO 处理氧化炉(2 台) TO 处理碳化炉(1 台)	直燃式处理全部废气 (1 套)
废气总量(标准态)/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	35400	35400
燃烧室温度/ $^{\circ}\text{C}$	850	850
天然气价格(估计,标准态)/元 $\cdot \text{m}^{-3}$	2.3	2.3
电力价格(估计)/元 $\cdot \text{kW} \cdot \text{h}^{-1}$	0.53	0.53
每年运行时间/ $\text{h} \cdot \text{a}^{-1}$	8400	8400
每小时消耗天然气的量(标准态)/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	150	380
预热所需的每小时电耗/ kW	130	155
热回收方式	新鲜空气预热、氮气预热	新鲜空气预热、氮气预热
设备投资	相当	
每年的运行成本/万元 $\cdot \text{a}^{-1}$	348	803

RTO 虽然具有节能的优点，但其关键部件的使用寿命有限，无法长周期平稳运行，致使其不被有些碳纤维生产厂家采用。采用 RTO 一开一备的方式

是一种很好的选择，虽然设备的投资有所增加，但与直燃式焚烧炉的投资是相当的。

4.3.3 排放标准

废气送至废气焚烧系统，经焚烧炉燃烧处理后，尾气高空排入大气，尾气排放指标应满足《大气污染物综合排放标准》GB 16297—1996 的要求，指标见表 4.4。

表 4.4 新污染源大气污染物排放限值

污染物	最高允许排放浓度 /mg·m ⁻³	最高允许排放速率/kg·h ⁻¹			无组织排放监控浓度限值	
		排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/mg·m ⁻³
氮氧化物	1400 (硝酸、氮肥和 火炸药生产)	15	0.77	1.2	周界外浓 度最高点	0.12
		20	1.3	2.0		
		30	4.4	6.6		
		40	7.5	11		
		50	12	18		
	240 (硝酸使用和其他)	60	16	25		
		70	23	35		
		80	31	47		
		90	40	61		
		100	52	78		
氰化氢 ^①	1.9	25	0.15	0.24	周界外浓 度最高点	0.024
		30	0.26	0.39		
		40	0.88	1.3		
		50	1.5	2.3		
		60	2.3	3.5		
		70	3.3	5.0		
		80	4.6	7.0		

① 排放氰化氢的排气筒不得低于 25m。

由于碳纤维生产过程中产生的有机废气其中有有毒的物质主要为 HCN，经高温焚烧处理后生成 CO₂、H₂O 和部分氮氧化合物，因此对于废气焚烧后尾气排放污染物的管理，主要是对 HCN 和氮氧化合物的控制。依照表 4.4 对于大气污染物排放限值的要求，HCN 的最高允许排放浓度为 1.9mg·m⁻³，氮氧化合物的最高允许排放浓度为 240mg·m⁻³，相应的尾气排放用烟囱要求不得低于 25m。

参 考 文 献

[1] 孙晓日. 废聚丙烯腈的水解及其水解产物的应用. 化学工程师, 2000 (3): 30-33.

- [2] 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004: 68-87.
- [3] 贺福, 李润民. 生产碳纤维的关键设备——碳化炉. 高科技纤维与应用, 2006 (4): 16-24.
- [4] Katsuki M, Hasegawa T. The science and technology of combustion in highly preheated air//27th Symposium (International) on combustion. Pittsburgh: the Combustion Institute, 1998: 3135-3146.
- [5] Yuan Jianwei, Naruse Ichiro. Effects of air dilution on highly preheated air combustion in a regenerative furnace. *Energy & Fuels*, 1999, 13 (1): 99-104.
- [6] Gupta A K, Bolz S, Hasegawa T. Effect of air preheat temperature and oxygen concentration on flame structure and emission. *Energy Resources Technology*, 1999 (9): 209-216.
- [7] 许鸣珠, 吴并臻, 林颖. 高效蓄热燃烧技术在加热炉上的应用. 矿冶, 2003 (3): 85-87.
- [8] 秦文, 谢国威, 于宏等. 浅析蓄热式燃烧技术. 冶金能源, 2006, 25 (5): 45-48.
- [9] GB 16297—1996. 大气污染物综合排放标准.

5

PAN 基碳纤维生产过程中的 分析测试

PAN 基碳纤维生产过程中的分析测试包括入厂原料、中间过程控制及碳纤维产品的检测。碳纤维生产过程中的分析检测至关重要，需严格按分析操作规程进行取样、分析及数据统计，以指导生产。

入厂原料的分析检测一般包括：聚合用单体、引发剂、溶剂、纺丝及碳化生产过程中使用的辅料、油剂、上胶剂及电解质等。本章节只介绍部分聚合主要原料的分析检测方法。

中间过程控制的分析检测一般包括：聚合液黏度、转化率、聚合液残余单体、原丝中残余溶剂含量、原丝纤度及力学性能指标、含油率、直径不均率和沸水收缩率。其中聚合液黏度分为三种，分别为旋转黏度、落球黏度和增比黏度。

碳纤维产品的分析检测一般包括：产品外观、体密度、力学性能指标、表面上胶剂含量、复合材料层间剪切强度、钩接强力、灰分、饱和吸水率、碳含量、碱金属及碱土金属含量、纤维直径、纤维表面形貌和截面形状。

5.1 原料的分析检测

5.1.1 丙烯腈

丙烯腈作为反应单体，一般对外观、水分、总氰、pH 值、噻唑、丙烯醛、丙烯腈 7 项指标进行测定。

5.1.1.1 外观

将试样置于清洁、干燥的 100mL 具塞比色管中，使其液层高度为 50～60mm，在日光或日光灯的投射下，直接目测。

5.1.1.2 水分

丙烯腈中含有微量的水分，利用卡尔·费休水分测定仪可直接进行测试。取一定量的样品，加入到水分测试仪器的样品池内，反应一段时间后，在记录纸上直接显示数值。

分析结果：取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

5.1.1.3 总氰

用碘化钾碱性溶液萃取试样中的氰根 (CN^-)，使之成为可溶性盐，然后

以硝酸银标准滴定溶液滴定。

测试步骤：用量筒取 100mL 试样置于分液漏斗中，加入 100mL 碘化钾碱性溶液，振摇 3min 后静置分层，将水层放入锥形瓶内，立即用硝酸银标准滴定溶液滴定至出现浑浊。同时按以上的步骤进行空白实验。总氰质量分数计算公式如下：

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_0)c \times 0.054}{V\rho} \times 100\% \quad (5.1)$$

式中 V_0 ——空白试验所消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；

V_1 ——滴定试样所消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；

V ——试样的体积，mL；

c ——硝酸银标准滴定溶液的物质的量浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

ρ ——试样的密度， $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ；

0.054——与 1.00mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 相当的，以克表示的氢氰酸的质量。

5.1.1.4 pH 值

用 pH 计直接测出 5% 丙烯腈水溶液的 pH 值。

测试步骤：量取试样 50mL，置于 1000mL 烧杯中，加不含二氧化碳的蒸馏水 760mL 混匀，用酸度计进行测试。

5.1.1.5 噁唑

用气相色谱法，使用柱长为 60m、内径 0.32mm、膜厚 0.5 μm 的石英毛细柱，柱温 60 $^{\circ}\text{C}$ ，汽化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ，检测器温度 260 $^{\circ}\text{C}$ ，配有氢火焰离子化检测器，气相色谱仪根据外标法进行测试。

测试步骤：在一个 25mL 的容量瓶中，加入 19g 无水乙醇和 0.001g 的噁唑标样，充分混匀后进行色谱分析，测得标样中噁唑组分的峰面积。噁唑含量计算公式如下：

$$w_2 = \frac{A_i}{A_E} E_i \quad (5.2)$$

式中 A_i ——试样中噁唑组分的峰面积， cm^2 ；

A_E ——标样中噁唑组分的峰面积， cm^2 ；

E_i ——标样中噁唑组分的含量， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

5.1.1.6 丙烯醛

测试原理和使用的仪器参数与噁唑质量分数的测试方法和条件相同。

测试步骤：在一个 25mL 的容量瓶中，加入 19g 无水乙醇和 0.0005g 丙烯

醛，充分混匀后进行色谱分析，测得标样中丙烯醛的峰面积。丙烯醛含量计算公式如下：

$$w_3 = \frac{A_i}{A_E} E_i \quad (5.3)$$

式中 A_i ——试样中丙烯醛组分的峰面积， cm^2 ；

A_E ——标样中丙烯醛组分的峰面积， cm^2 ；

E_i ——标样中丙烯醛组分的含量， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

5.1.1.7 丙烯腈

丙烯腈质量分数的计算公式如下：

$$w_4 = 100.00 - \sum w_i \quad (5.4)$$

式中 $\sum w_i$ ——丙烯腈中杂质（水分、噁唑、丙烯醛、总氰）总量的质量分数，%。

5.1.2 衣康酸

衣康酸作为反应单体，一般对外观、纯度、色度、干燥失重、灼烧残渣、氯化物、硫酸盐、重金属（以铅计）8个指标进行分析测试。

5.1.2.1 外观

取试样约 10g 放在滤纸上，置于明亮处，观察其颜色，检查其有无外来杂质。

5.1.2.2 纯度（碘量法）

利用溴酸盐与溴化钾在酸性介质中释放出溴，溴与衣康酸发生加成反应，过量的溴加入碘化钾使其还原释放出碘，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘可求出衣康酸的含量。

测试步骤：称取试样 0.1g，加入预先盛有溴酸盐溶液 25mL 的 250mL 碘量瓶中，加入盐酸溶液 10mL 后立即盖塞并用水封瓶口，置于暗处放置 1h。于冰水中冷却，沿瓶壁加入碘化钾溶液轻摇混匀。用硫代硫酸钠标准溶液滴定并加入淀粉指示剂继续滴定至淡蓝色为其终点。碘量瓶放于暗处，若室温低于 15℃ 时，需放置 1.5h，以保证反应完全。衣康酸质量分数计算公式如下：

$$w_5 = \frac{[(V_0 - V_1)/1000]c \times 65.06}{m} \times 100\% \quad (5.5)$$

式中 V_0 ——空白试验时，消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_1 ——滴定试样时，消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的物质的量的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

65.06——衣康酸的摩尔质量， $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

m ——试样的质量，g。

5.1.2.3 色度

利用紫外可见分光光度计测试色度。设定波长为 360nm。

测试步骤：称取试样 5g，用水溶解并定容至 100mL，充分摇匀。用 2cm 比色皿，以水作对照，在波长 360nm 处测定溶液的吸光度（A）。分析结果以整数表示。计算公式如下：

$$\text{色度} = 100A \quad (5.6)$$

式中 A ——50g·L⁻¹ 试样溶液的吸光度，APHA。

5.1.2.4 干燥失重

测试步骤：用恒重的称量瓶称取试样 2g，于烘箱中烘干 2h 后取出置于干燥器中 30min 并称量。干燥失重量分数计算公式如下：

$$w_6 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (5.7)$$

式中 m_0 ——恒重称量瓶的质量，g；

m_1 ——干燥前，试样加称量瓶的质量，g；

m_2 ——干燥后，试样加称量瓶的质量，g。

5.1.2.5 灼烧残渣

测试步骤：用在（650±50）℃下灼烧至恒重的坩埚称取试样 2g，在电炉上缓慢加热，灰化至灰白色，移入高温炉中，在（650±50）℃下灼烧 2h，取出冷却至 200℃以下后，置于干燥器中冷却至室温称量。灼烧残渣质量分数计算公式如下：

$$w_7 = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (5.8)$$

式中 m_0 ——恒重坩埚的质量，g；

m_1 ——试样与恒重坩埚的质量之和，g；

m_2 ——灼烧后，恒重坩埚与残渣的质量之和，g。

5.1.2.6 氯化物

利用在硝酸介质中，氯离子与银离子生成难溶的氯化银的原理进行测试。当氯离子含量很低时，在一定时间内氯化银呈悬浮体，使溶液浑浊，用目视比浊法测定。

测试步骤：称取试样 1g，置于 50mL 比色管（B）中，加水溶解并稀释混匀。吸取氯化物标准使用溶液于比色管（A）中，加水稀释。向上述管中各加入硝酸溶液，再立即加入硝酸银溶液混匀，于避光处静置进行横向目视比浊。若试样管（B）的浊度不超过标准管（A），则判定氯化物含量合格。

5.1.2.7 硫酸盐

在酸性介质中，利用钡离子与硫酸根离子生成难溶的硫酸钡的原理进行测试。当硫酸根离子含量很低时，在一定时间内硫酸钡呈悬浮体，使溶液浑浊，用目视比浊法测定。

测试步骤：称取试样 1g，置于 50mL 比色管（B）中，加水溶解并稀释混匀，吸取硫酸盐标准溶液于比色管（A）中，加水稀释。向上述管中各加入盐酸溶液，将其同时置于 30～35℃ 水浴中保温，加入氯化钡溶液混匀，再于水浴中保温 10min 进行目视比浊。若试样管（B）的浊度不超过标准管（A），则判定硫酸盐含量合格。

5.1.2.8 重金属（以铅计）

采用硫代乙酰胺法，在酸性介质中，重金属离子与负二价硫离子生成有色硫化物沉淀。重金属元素含量较低时，形成稳定的暗色悬浮液，可进行目视比色测定。

测试步骤：分别于两支 50mL 比色管（A，B）中，加入硫代乙酰胺溶液、甘油-氢氧化钠混合溶液，在沸水浴中加热并冷却后立即使用。在比色管（B）中，加入 pH 为 3.5 的乙酸铵-盐酸缓冲溶液，再加入准确称量的试样 1g 用水溶解并稀释混匀。在比色管（A）中，加入 pH 为 3.5 的乙酸铵-盐酸缓冲溶液和铅标准使用溶液，加水稀释混匀。放置 2min 后，进行目视比色。若试样管（B）的颜色不深于标准管（A），则判定重金属含量合格。

5.1.3 丙烯酸甲酯

丙烯酸甲酯作为反应单体，主要对丙烯酸甲酯的质量分数、酸度、水分、色度、阻聚剂进行测试。

5.1.3.1 丙烯酸甲酯

测试原理与使用的仪器及测试步骤与丙烯腈中噁唑质量分数的测试相同。

5.1.3.2 酸度

测试样品与等体积的乙醇混合，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。

测试步骤：在锥形瓶中加入乙醇，加入酚酞指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至刚好呈现桃红色，移取试样至上述锥形瓶中，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至与空白相同的颜色。酸度计算公式如下：

$$w_s = \frac{cV \times 0.07206}{50\rho} \quad (5.9)$$

式中 V ——消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的物质的量浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

ρ ——试样在测定时的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；

0.07206——与 1.00mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.0000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 相当的以克表示的丙烯酸的质量。

5.1.3.3 水分

利用卡尔·费休仪器进行测试。

5.1.3.4 色度

用紫外分光光度计测试 500 号铂-钴贮备液吸光度，将试样的色度与铂-钴标准液的色度目测比较，以 Hazen 单位（铂-钴色号）表示测定结果。

测定步骤：将 100mL 试样移入比色管中，在比色架上与标准液进行目视对比。若样品浑浊，则用滤纸过滤后再比较。

分析结果的表示：样品的色度以最接近的色度标准号报出，当样品的色度介于两标准之间时，则以较深的色度标准号报出。若试样的色度与标准色度的色泽不同，不能进行确切的比较，则以色度可以比较的范围报告，并说明样品“色度不符”。

5.1.3.5 阻聚剂

测试步骤：首先制作工作曲线。然后称取一定量的试样，在冰醋酸中加入亚硝酸钠溶液稀释至刻度充分混合，放置 10min，在波长 420nm 处测定该溶液的吸光度，由工作曲线查出与所得吸光度对应的 MEHQ 的含量。计算公式如下：

以质量分数表示的 MEHQ 的浓度，

$$\text{MEHQ}(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = m_0/m \quad (5.10)$$

式中 m_0 ——由工作曲线得出的 MEHQ 的量， μg ；

m ——试样的质量，g。

5.1.4 偶氮二异丁腈

对于在聚合反应中作为引发剂的偶氮二异丁腈，一般对其外观、熔点、乙

醇不溶物、挥发物（乙醇和水）、偶氮二异丁腈的质量分数、碱金属及碱土金属含量 6 个技术指标进行测定。

5.1.4.1 外观

主要采用目测方法进行外观检验。取一定量样品盛于干燥、透明的玻璃器皿内，在阳光下用肉眼观察。

5.1.4.2 熔点

测试步骤：在熔点仪（WRS-1B）输入预置温度、升温速率，待温度稳定后，插入装有样品的毛细管，按“升温”键开始测试。测试结束后，屏幕自动显示样品的初熔值和终熔值。

注意事项如下。

① 在进行预置温度、升温速率时，需确保加热炉中没有插入毛细管，否则会影响测试结果。

② 当仪器使用时间长，或由于季节温差大造成仪器测量的误差过大，此时可对仪器进行校正。

③ 样品必须按要求烘干，在干燥和洁净的研钵中碾碎，用自由落体法敲击毛细管，使样品填装结实，样品填装高度为 3mm，同一批号样品高度应一致，以确保测量结果的一致性。

④ 设定起始温度切勿超过仪器使用范围（ $<300^{\circ}\text{C}$ ），否则仪器将会损坏。

⑤ 被测样品最好一次填装 5 根毛细管，分别测定后废弃最大值、最小值，取用中间 3 个读数的平均值作为测定结果，以消除毛细管及样品制备填装带来的偶然误差。

⑥ 毛细管插入仪器前用软布将外面沾污的物质清除，否则日久后插座下面会积垢，导致无法检测。

5.1.4.3 乙醇不溶物

将试样溶于乙醇，用砂芯坩埚进行过滤、干燥、称重，即可计算出其乙醇不溶物的含量。

测定步骤：称取一定量试样于烧杯中，加入无水乙醇用水浴温热，使试样溶解，溶液变清亮，不允许有荧光，溶液不允许有颜色，趁热用已恒重的 G4 砂芯坩埚过滤，并用温热乙醇洗，并滤下洗液，挥发后无结晶，然后进行恒重。乙醇不溶物质量分数计算公式如下：

$$w_g = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (5.11)$$

式中 m_1 ——玻璃砂芯坩埚与乙醇不溶物的质量，g；

m_2 ——玻璃砂芯坩埚的质量, g;

m ——试样的质量, g。

5.1.4.4 挥发物 (乙醇和水)

(1) 水分的测定

使用卡尔·费休仪进行测定。测试方法与丙烯腈的水分测试方法相同。

(2) 乙醇的测定

配制硝酸铈铵溶液和乙醇标准溶液。

测定步骤: 称取一定量样品, 加水振摇后过滤, 加入硝酸铈铵溶液摇匀。在乙醇标准溶液加入同体积过滤后的样品溶液和硝酸铈铵溶液并摇匀。比较得出样品所含乙醇的质量分数。

5.1.4.5 偶氮二异丁腈

通过测试亚胍基化合物、二氧化硅的含量再用减量法求得偶氮二异丁腈的质量分数。

(1) 亚胍基化合物

利用亚胍基化合物 (次联苯氨基化合物) 能被溴取代而生成卤代化合物, 过量的溴与碘化钾反应, 生成的碘再用标准硫代硫酸钠滴定的原理进行测试。

测试步骤: 精确称取研细的试样在碘量瓶中加入水, 用移液管加入溴酸钾-溴化钾溶液摇匀, 加入盐酸置于暗处摇动。再用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加入淀粉指示剂再滴定至蓝色消失, 临近终点时应剧烈摇荡碘量瓶, 同时做空白。亚胍基化合物质量分数计算公式如下:

$$w_{10} = \frac{[c(V_0 - V_1)/1000] \times 83.07}{m} \times 100\% \quad (5.12)$$

式中 c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的物质的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V_1 ——样品消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——样品的质量, g;

83.07——被溴取代的卤代化合物的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 二氧化硅

测试步骤: 精确称取试样于已恒重坩埚中, 将其烧成灰, 至无烟冒出时, 再放入高温炉中灼烧并放入干燥器中冷却至室温称重。二氧化硅质量分数计算公式如下:

$$w_{11} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad (5.13)$$

式中 m_1 ——坩埚质量, g;

m_2 ——坩埚与二氧化硅的质量之和, g;

m ——样品质量, g。

偶氮二异丁腈质量分数 w_{12} , 数值以“%”表示, 按式(5.14) 计算:

$$w_{12} = 100\% - \text{乙醇不溶物} - \text{挥发物} - \text{亚胍基化合物} - \text{SiO}_2 \text{ 含量} \quad (5.14)$$

5.1.5 二甲基亚砷

二甲基亚砷是聚合溶剂, 一般进行杂质、水分、折射率、酸值、结晶点、透光度、碱金属及碱土金属含量共 7 个指标进行分析测试。

5.1.5.1 杂质

采用气相色谱法对二甲基亚砷中的杂质项进行分析。使用柱长 30m、内径 0.53mm、膜厚 1.5 μ m 的安捷伦毛细柱。采用面积归一化法测定杂质的含量。

5.1.5.2 水分

采用卡尔·费休水分测试仪进行测试, 方法与丙烯腈水分的测定方法相同。

5.1.5.3 折射率

采用阿贝折光仪进行折射率的测试。测试时要求向棱镜提供温度为 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的循环水。

测试步骤: 将恒温水浴与棱镜连接, 调节恒温水浴温度, 使棱镜温度保持在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 范围内。用滴管向棱镜表面滴加 1~2 滴样品, 立即闭合棱镜。样品应均匀、无气泡并充满视场。待棱镜温度计读数恢复到 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 时, 通过目镜观察视场, 调节旋转手轮, 使视场中出现明暗界线, 明亮区域在视场顶部。旋转目镜方缺口里的色散校正手轮, 使视场中明暗两部分具有良好的反差和明暗界限具有最小色散, 旋转调节手轮, 使明暗分界线准确对准交叉线的焦点。读出折射率, 在折射率与含量工作曲线上查出对应的二甲基亚砷的质量分数值。在每次测定前后都应清洗棱镜表面。如无特殊说明, 可用适当的易挥发性溶液清洗棱镜表面, 再用镜头纸或医药棉将溶剂吸干。

5.1.5.4 酸值

测试步骤: 称取约 50g 样品, 置于预先备有 100mL 水的三角烧瓶中, 加 2~3 滴酚酞指示液, 用氢氧化钾标准滴定溶液滴定, 滴定到出现粉红色后保持 1min 不褪色为终点。计算公式如下:

$$w_{13} = \frac{(V - V_0)cM}{m} \quad (5.15)$$

式中 V ——试样消耗氢氧化钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——空白试验消耗氢氧化钾标准滴定溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钾标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

M ——氢氧化钾的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

m ——试样的质量, g。

5.1.5.5 结晶点

利用结晶点仪进行结晶点的测试。

测试步骤: 将液体试样直接倒入结晶管内, 使用杜瓦瓶作为冷却浴, 调节试样液面, 高于主温度计中间泡上缘 15mm, 试样填充高度约在 60mm。将已经装好温度计、搅拌器的塞子塞在结晶管口处, 使温度计水银球底部距离结晶管底部 15mm, 并处于垂直状态。控制结晶管内超过结晶点 5°C , 然后将结晶管插入保护管内, 放入杜瓦瓶冷却浴中, 控制冷却介质的温度低于结晶点 $5 \sim 7^{\circ}\text{C}$ 。仪器将自动控制温度和时间, 显示出数值。

5.1.5.6 透光度

测试原理: 溶液中待测物分子中的价电子能够选择性地吸收紫外或可见光, 从基态跃迁到激发态, 形成紫外可见吸收光谱, 根据紫外可见吸收光谱中的吸收峰和摩尔吸收系数, 进行定性分析。

测试步骤: 将待测样品放入 5cm 的比色皿内, 以蒸馏水作参比, 波长选定 400nm 进行吸光度的测试。

5.1.5.7 碱金属及碱土金属

碱金属及碱土金属含量的测定采用原子吸收光谱仪进行测定。试样于电炉上小火蒸干后, 移入马弗炉中, 灼烧至无碳后, 用硝酸分解。在硝酸介质中, 使用空气-乙炔火焰, 于原子吸收光谱仪上进行原子吸收测定。加入释放剂镧盐消除铝、硅、钛、磷等对钙、镁的干扰。以标准系列中测定元素质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。或由数据处理系统直接绘制曲线。如使用数据处理系统, 绘制工作曲线可在试样测定时进行。

根据样品中测出的元素吸光度值, 在相应元素的工作曲线上查出该元素的质量浓度值 (或直接读取), 计算公式如下:

$$w_{14} = \frac{\rho(B)V}{m} \quad (5.16)$$

式中 w_{14} ——被测元素 (K、Na、Ca、Mg、Fe) 质量分数, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;

ρ (B) ——从工作曲线上查得的相应元素的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;

V ——测定时试样溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g。

5.2 中间过程控制分析检测

5.2.1 聚合液黏度

聚合液黏度直接反映出聚合液的质量、聚合液的运动速度。黏度类别分为旋转黏度 (也叫绝对黏度)、落球黏度、增比黏度。

5.2.1.1 旋转黏度

采用旋转黏度计法。同步电机以稳定的速度旋转, 电动机的壳体采用悬挂式安装, 它通过转轴带动转筒旋转, 当转筒在被测液体中旋转时受到黏滞阻力作用, 与电动机壳体相连接的指针便在刻度盘上指出某一数值, 此数值与转筒所受黏滞阻力成正比, 于是刻度读数乘上转筒因子就表示动力黏度的量值。

使用旋转黏度计, 在恒温水浴中指定温度条件下进行测试。

测试样品时先进行零点校正。调零时电动机应在空载旋转情况下, 将调零螺丝轻轻旋入, 此时指针即慢慢回到零点, 测试时的零点校正应在空载下反复三次, 确认零位无误, 才算调零结束, 方可进行测试, 测试结束后应将调零螺丝退出, 指针位置应在 5~10 格之间。计算公式如下:

$$\eta^{60} = KNA \quad (5.17)$$

式中 η^{60} ——60℃时纺丝液的绝对黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$;

K ——仪器转筒因子;

N ——减速器因子;

A ——仪器刻度读数。

注意事项如下。

① 如果指针已回过零点, 不能再将调零螺丝旋入, 此时应反方向旋出, 否则容易损坏仪器。

② 仪器型号发生变化, 仪器操作方法应以新仪器操作手册为准。

5.2.1.2 落球黏度

测定原理: 利用一定体积、一定质量的钢球在一定温度、一定距离的纺丝

液中做自由落体运动，推动小球运动的力为小球重力和它所受到的浮力之差。纺丝液黏度正比于落球时间，它是一种宏观的统计方法。

测定步骤：在玻璃试管中装入不低于 330mm 高的纺丝液，在恒温水浴里恒温 30min，使不锈钢球接近液面在试管中心落下，测 150mm 距离的落球的时间（s）。

注意事项：玻璃试管保证垂直固定；落球应居中下落，如落球偏于管壁，则测量数据不准，需要重测。

5.2.1.3 增比黏度

增比黏度的测试可采用乌氏黏度计或奥式黏度计法，在指定的浓度和温度条件下进行。

如利用乌氏黏度计测定增比黏度，可使用 $(30 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 玻璃恒温水浴；毛细管为 $\phi 0.6\text{mm}$ 乌氏黏度计；40mL G2 砂芯玻璃漏斗；N,N-二甲基甲酰胺（DMF）；无水乙醇等仪器设备和试剂，进行测定。

测定步骤：在 25mL 容量瓶中，称取 0.1250g 干膜，称准至 0.0002g，加入 DMF 约 20mL 后，在 80°C 左右的水浴中溶解 1h，为加速溶解，应经常摇动。见瓶底无透明胶状物，然后在 $(30 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中恒温 5~10min，再用经恒温的 DMF $(30 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 稀释至刻度后，摇匀，并用 G2 砂芯玻璃漏斗过滤，然后将滤液直接放入黏度计至鼓肚部分的下刻度线为止。再将黏度计放入 $(30 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中恒温 10min 后，测定溶液流经两个刻度线的时间，共测两次，结果之差小于 0.50s 即可。

$$\eta_{sp} = \frac{t_1 - k/t_1}{t_0 - k/t_0} - 1 \quad (5.18)$$

式中 t_0 ——溶剂（DMF）流出时间数值，s；

t_1 ——溶液流出时间数值，s；

k ——仪器常数。

5.2.2 聚合液转化率

测定原理：采用薄膜法。

测定步骤如下。

方法 1：用减量法称取纺丝液试样，在玻璃板上用玻璃棒摊成均匀连片薄膜，将膜放入盛有蒸馏水的搪瓷盘中，成膜后取出，在烧杯内用蒸馏水洗至中性，拧干，所有碎片均不许丢失，叠好置于表面皿上，烘 4h 称重至恒重。

方法 2：快速测定法。称量、摊膜均同前，唯有水洗后试剂用丙酮洗，挤干，洗两次后把全部薄膜（不可丢失碎片）摊平放在表面皿上，置于红外灯下，调整红外灯的高度，使干燥温度不超过 100℃，约 30min 即可称重，计算转化率。

$$w_{15} = \frac{m_1 M}{m} \times 100\% \quad (5.19)$$

式中 m_1 ——干膜质量，g；
 m ——纺丝液质量，g；
 M ——单体投料质量分数，%。

5.2.3 聚合液残余单体

测定原理：将丙烯腈与亚硫酸钠水溶液进行加成反应，生成 NaOH 后用盐酸中和。

测试步骤：称一定量的聚合液，呈线状倒入已盛有蒸馏水的烧杯中，将烧杯上面盖上表面皿，放置 20min 后，将烧杯中的水溶液倒入碘量瓶中，在碘量瓶口上加水封后，于 20~30℃ 条件下放置 8~10min，放置期间摇动两次碘量瓶，然后打开瓶塞，用水沿壁冲洗，加混合指示剂 5 滴，用 HCl 标准溶液滴定到溶液由紫色变成黄色即为终点，在相同条件下做空白实验。计算公式如下：

$$w_{16} = \frac{(V_1 - V_0)c \times 0.05306}{m} \times 100\% \quad (5.20)$$

式中 V_0 ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积，mL；
 V_1 ——试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积，mL；
 c ——盐酸标准滴定溶液的物质的量浓度，mol·L⁻¹；
 m ——试样的质量，g；
0.05306——1.00mL 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 1.000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 相当于以克表示的丙烯腈的质量。

5.2.4 原丝中残余二甲基亚砷（DMSO）含量的测定

测试原理：化学分析不能满足原丝中痕量二甲基亚砷（DMSO）的需要。鉴于 DMSO 官能团在紫外线区存在特征吸收，且灵敏度高，因此，采用紫外分光光度法对其含量进行测定。

DMSO 溶液工作曲线的绘制：称取一定量的 DMSO 溶液，用蒸馏水溶解于 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。从稀释后的溶液中分别取 1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL 于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，在最大吸收波长 $\lambda_{\max}=203.6\text{nm}$ 处，以水为空白，分别测定上述标准系列的吸光度（表 5.1），绘制工作曲线。

表 5.1 不同 DMSO 含量标准溶液的吸光度

标样体积/mL	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
含量/g	0.0010	0.0020	0.0030	0.0040	0.0050	0.0060
A	0.090	0.236	0.344	0.439	0.569	0.664

根据上述数据，绘制 DMSO 含量（g）与吸光度的工作曲线（图 5.1）。

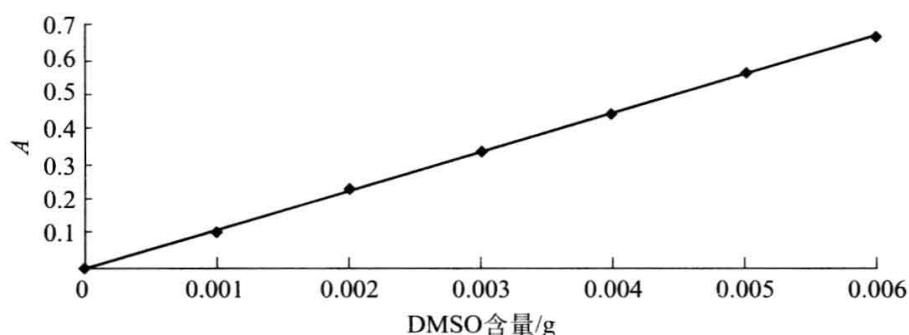


图 5.1 DMSO 溶液工作曲线

测定步骤如下。

① 试样的制备 纺丝时，当原丝经过水洗槽后，取样称取一定量的原丝（干丝 2g 左右）放入 250mL 的蒸馏瓶中，加入 100mL 的蒸馏水，安装好蒸馏仪器，直接加热，通冷却水回流 1h 停止加热。待蒸馏瓶中的溶液温度降至室温后，关闭冷却水。将原丝取出放入 105~110℃ 烘箱中烘干 2h，再取出放入干燥器中冷却至室温，称量其质量，将溶液移至 100mL 容量瓶中并用蒸馏水稀释至刻度摇匀，供测其吸光度。

② 样品的测定 将含有 DMSO 的样品溶液用紫外分光光度计在波长 203.6nm 处，以水为空白进行测定，得到该样品的吸光度，查其工作曲线，便可知被测样品溶液中 DMSO 含量。

计算公式如下：

$$w_{17} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (5.21)$$

式中 m_1 ——从工作曲线查得的样品溶液中 DMSO 质量的数值，g；

m ——样品丝烘干后质量的数值，g。

5.2.5 纤度

纤度的测试可通过测得除去水分的丝束线密度，即可得出纤度值。

线密度的测试采用定长称重法。将丝束放在退丝辊上，将切断器两端上刀分开（见图 5.2），用手牵引原丝到切断器左端，用夹持器夹紧，使样品平直通过切断器中心位置，在右端辊轮外和退丝辊之间的样品上加挂一定质量的砝码，使样品拉直后，将两端上刀同时放下，切断样品 1000mm（允许误差：±1mm），将样品在电子天平上称重，重复测定 10 次，取算术平均值作为丝束的线密度。

计算公式如下：

$$M = \frac{\sum m_i}{n} \quad (5.22)$$

式中 M ——丝束的平均线密度， $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ ；
 m_i ——丝束线密度的测试值， $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ ；
 n ——测试次数。

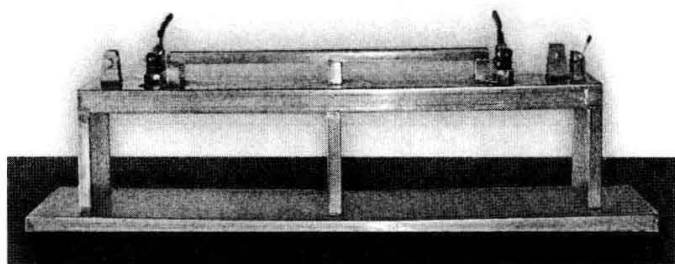


图 5.2 线密度支架

含水率采用烘干称重法。称取一定量原丝放在称量瓶中，置于烘箱内烘 30min，再放入干燥器内自然降至室温，称重。计算公式如下：

$$w_{18} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (5.23)$$

式中 m_1 ——烘前试样质量，g；
 m_2 ——烘后试样质量，g。

纤度计算公式如下：

$$T_t = \frac{M(1-w)}{n} \times 10000 \quad (5.24)$$

式中 T_t ——单丝纤度，dtex；
 M ——丝束的平均线密度， $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ ；

w ——原丝的含水率, %;

n ——原丝的根数。

5.2.6 单丝强度、模量、伸长率

原丝试样以规定名义隔距长度和拉伸速度在等速伸长型强力仪上拉伸到断裂, 得出断裂伸长值。由断裂强力和纤度计算出断裂强度, 强力伸长曲线起始一段直线部分的斜率为初始模量。由规定名义隔距长度和断裂伸长值计算伸长率。取其算术平均值为测定结果。

采用德国纳铁士单纤维强伸度仪 (图 5.3) 进行测试。从样品中随机截取出约 500 根原丝, 均匀铺放于绒板上, 随机从中取出一根原丝, 用张力夹夹持纤维, 将纤维置于仪器内, 保证纤维沿着轴向垂直, 夹紧纤维两端, 预加强力 $0.1g$ 以 $20mm \cdot min^{-1}$ 进行拉伸试验, 得出试样断裂时的负荷及伸长值。共测试 10 根有效数据, 取其平均值作为测试结果。



图 5.3 德国纳铁士单纤维强伸度仪

平均断裂强力计算公式如下:

$$F = \frac{\sum F_i}{n} \quad (5.25)$$

式中 F ——平均断裂强力值, cN;

F_i ——断裂强力测试值, cN;

n ——测试根数。

单丝平均强度计算公式如下:

$$\sigma_t = \frac{F}{T_t} \quad (5.26)$$

式中 σ_t ——单丝的平均强度, $\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$;

F ——同式 (5.25);

T_t ——同式 (5.24)。

强力不均率计算公式如下:

$$\text{CV}_f = \frac{S}{F} \quad (5.27)$$

式中 CV_f ——强力不均率, %;

S ——强力值标准差, cN ;

F ——同式 (5.25)。

平均断裂伸长率计算公式如下:

$$\epsilon = \frac{\sum \epsilon_i}{n} \quad (5.28)$$

式中 ϵ_i ——断裂伸长率测试值, %;

n ——测试根数;

ϵ ——平均断裂伸长率, %。

5.2.7 含油率

采用索氏萃取法。利用油剂能溶解于某些有机溶剂的性质, 通过索氏萃取器 (图 5.4) 将试样表面的油剂萃取出来, 所得萃取液加以蒸发烘干, 衡量不易挥发的油剂, 以达到测定试样的目的。

将一定量束丝放入索氏萃取器中 (样品高度不超过虹吸管最高处), 下接已知质量的蒸馏瓶, 加入定量的萃取液, 开冷却水, 加热到指定温度恒温萃取, 使溶剂回流速度控制在一定速度, 2h 后, 将束丝中的萃取液挤干, 蒸馏瓶中剩余萃取液进行加热烘干。蒸干溶剂时要在通风橱内进行。计算公式如下:

$$w_{19} = \frac{m_2 - m_1}{m(1 - w_{\text{H}_2\text{O}})} \times 100\% \quad (5.29)$$

式中 w_{19} ——原丝含油率, %;

m_2 ——蒸馏瓶与油剂的质量之和, g;

m_1 ——蒸馏瓶的质量, g;

m ——试样质量, g;

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——原丝含水率, %。

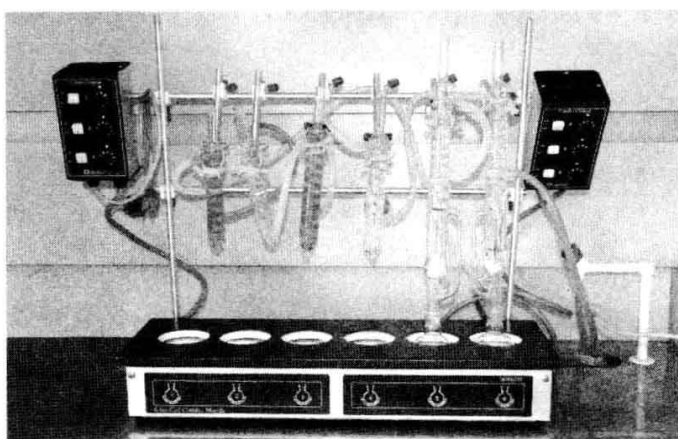


图 5.4 六联加热套和索氏萃取器

5.2.8 直径不均率

用图像分析仪 (CX41RF) 对纤维束切片断面图像进行处理和定量分析, 利用软件, 用放大 400 倍的显微镜可得到原丝的平均直径、标准偏差和直径不均率等, 同时可看到原丝的截面成型状态。

将待测样品装入纤维切片器中, 将样品制成切片, 断面均匀, 不留刀痕。将样品放到显微镜下, 调节焦距直至纤维断面清晰。计算公式如下:

$$CV_d = \frac{S}{X} \times 100\% \quad (5.30)$$

式中 S ——直径的标准偏差, μm ;

X ——平均直径, μm ;

CV_d ——直径不均率, %。

5.2.9 沸水收缩率

利用电热恒温水箱, 在规定的条件下测定一束原丝在沸水中处理前后的长度变化, 计算其沸水收缩率。

保持张力均匀的状态下, 将样品纤维两端打结, 之后测定两结之间的长度, 然后放入到一定温度下的沸水中煮沸, 冷却后再测试两结之间的长度。计算公式如下:

$$S = \frac{L_0 - L_s}{L_0} \times 100\% \quad (5.31)$$

式中 S ——每束原丝的沸水收缩率, %;

L_0 ——沸水处理前束原丝的长度，cm；

L_s ——沸水处理后束原丝的长度，cm。

5.3 碳纤维产品的分析检测

5.3.1 密度

密度主要指碳丝的体积密度值。一般采用密度梯度法进行测试，根据纤维在密度梯度管中的停留位置，确定纤维的密度。

使用仪器和试剂：Ray-ran 自动密度测定仪（图 5.5），四氯化碳（分析纯），二溴乙烷（分析纯），正己烷（分析纯），恒温水浴，比重计。恒温水浴温度控制为： $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

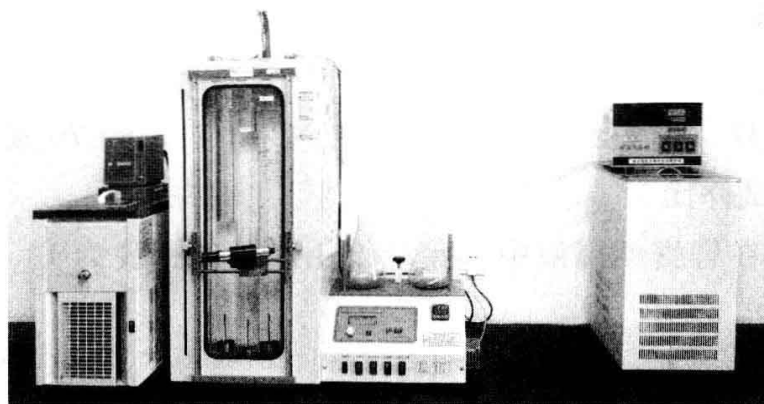


图 5.5 Ray-ran 自动密度测定仪

密度梯度管的制备如下。

- ① 先将密度小球（不少于 5 粒）用吊篮置于空的密度梯度管中。
- ② 用已知密度的正己烷、四氯化碳和四氯化碳、二溴乙烷分别配制密度为 $1.52\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ （A 液）和 $1.94\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ （B 液）的两种混合液，并用比重计测量 A 液和 B 液密度。两种混合液的体积各为 860mL。
- ③ 将 A、B 两种混合液分别混匀，然后装于 A 瓶（轻液）和 B 瓶（重液）中。
- ④ 打开 A 瓶（轻液）中搅拌器，同时打开 A、B 瓶中间活塞并平衡 15min。
- ⑤ 然后将溶液以 $20\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度注入梯度管中（开始流速稍大些，以便将气泡带走）。

- ⑥ 待梯度管中液面达到满刻度时，关闭 A 瓶出口活塞和搅拌器。
- ⑦ 4h 后将小球的各密度值输入程序控制中，仪器将自动校验密度值。
- 密度液计算公式如下。

$$\text{A 液中:} \quad V_1 = \frac{\rho_1 - 1.52}{\rho_1 - \rho_3} \times 860 \quad (5.32)$$

$$V_2 = 860 - V_1 \quad (5.33)$$

$$\text{B 液中:} \quad V_3 = \frac{\rho_2 - 1.94}{\rho_2 - \rho_1} \times 860 \quad (5.34)$$

$$V_4 = 860 - V_3 \quad (5.35)$$

式中 ρ_1 ——四氯化碳的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；
 ρ_2 ——二溴乙烷的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；
 ρ_3 ——正己烷的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；
 V_1 ——A 液中所需正己烷的体积，mL；
 V_2 ——A 液中所需四氯化碳的体积，mL；
 V_3 ——B 液中所需四氯化碳的体积，mL；
 V_4 ——B 液中所需二溴乙烷的体积，mL。

测定步骤如下。

- ① 取纤维试样（上胶纤维应脱胶处理）一小束，约 70 根，结成 2~3mm 大小不同形状的试样团。
- ② 将试样团在轻密度浸液中（碳纤维用浸液的密度为 $1.52\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）浸泡 10min。
- ③ 取出试样小心地放到梯度管中。
- ④ 4h 后，将显微镜交叉线的中心点对准样品的中心位置，仪器自动显示出密度值。

5.3.2 复丝拉伸强度、拉伸模量、断裂延伸率

一般采用等速拉断法。使用美国 Instron 强度拉力机。

5.3.2.1 样品的制备

- ① 配胶 在烧杯中加入环氧树脂 618（6101）、三乙基四胺和丙酮，搅拌均匀。

配比为：环氧树脂 618（或 6101）：三乙基四胺：丙酮 = 10.0g : 1.0g : 10~15mL。

② 取样 剪取约 4000mm 长整齐无毛丝的复丝长丝，将其缠绕在不锈钢架上（10 根）（图 5.6）。

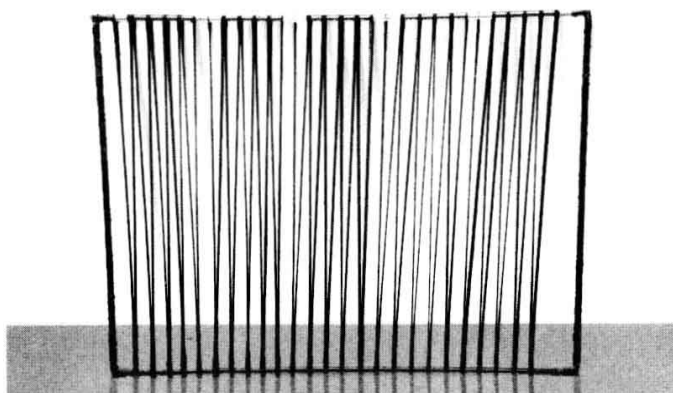


图 5.6 缠绕样品的缠绕架

③ 浸胶 将不锈钢架子放入配好的胶溶液中，浸泡 5min 左右取出，在吸湿性很强的纸上将胶珠吸走，自然晾干（约 5min）。

④ 固化 将晾干的不锈钢架子放入 120℃ 烘箱内烘干 2h。

⑤ 安装加强片 将牛皮纸条用胶粘在坐标纸上，再将丝束用快速粘接剂粘在牛皮纸条上。自然晾干达 12h 以上。如图 5.7。

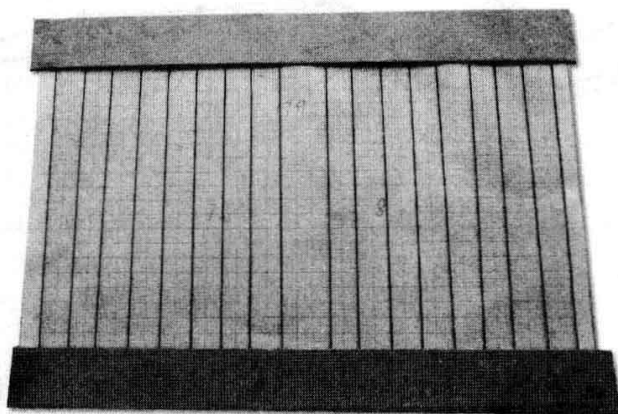


图 5.7 纸板加固

试样应均匀浸胶，光滑，平直，无缺陷。由复丝浸胶制成的试样，应控制树脂含量在 35%~50%。

测定步骤：

- ① 启动 Instron 5565/5566 仪器；
- ② 将试样的密度、线密度、试样的编号输入试样文件；
- ③ 装夹试样，要求丝束与加载轴线重合，丝束呈垂直状态；
- ④ 启动测试软件，直至试样断裂为止；

⑤ 每组试样不少于 6 个有效数据。

复丝强度计算公式如下：

$$\delta_i = \frac{\rho F_i}{t} \quad (5.36)$$

式中 δ_i ——试样的强度，GPa；

ρ ——纤维的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；

F_i ——试样的断裂负荷，kN；

t ——丝束的线密度， $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

样品制备过程中预加给丝束的张力不均，影响丝束拉伸强度的结果。丝束缠绕的张力小，样品在浸胶烘干后，丝束呈现弯曲度，拉伸过程中，伸长率大，拉伸模量小，拉伸强度低；丝束缠绕的张力大，伸长率小，拉伸模量大，丝束在测试过程中易断裂，拉伸强度低。丝束缠绕的张力适度，保证拉伸强度值的准确性（见图 5.8、图 5.9）。

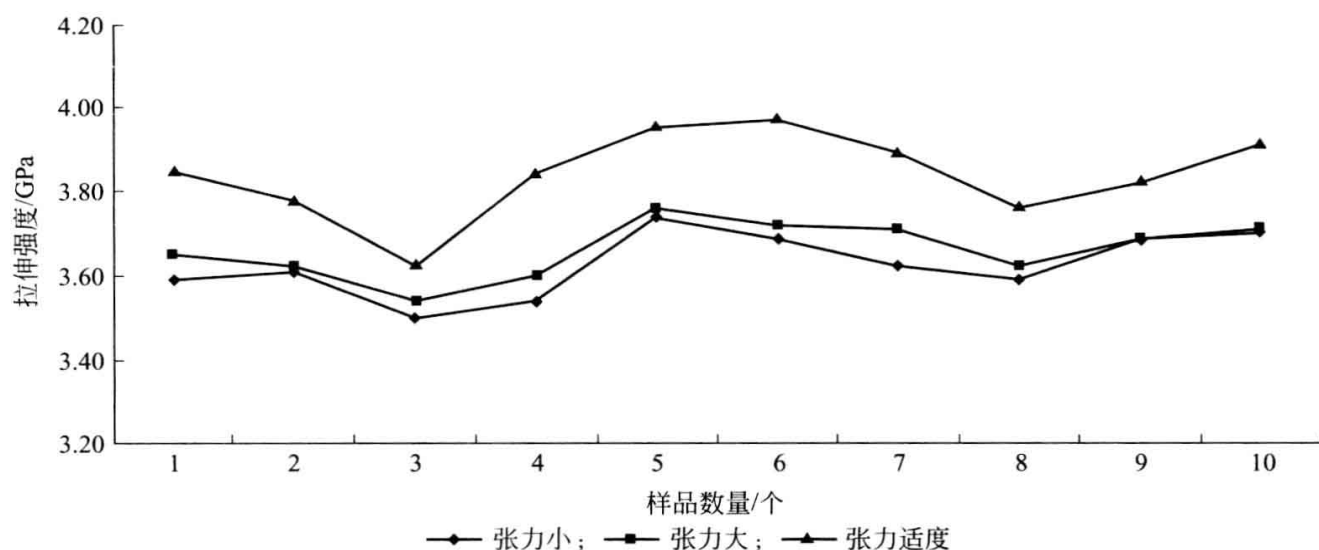


图 5.8 丝束缠绕张力不均复丝拉伸强度的变化

实践中发现，在复丝强度拉伸测试过程中，环境的湿度变化对测试结果有一定影响。而当湿度为 40%RH 左右时，环氧树脂与环氧上浆剂的结合性较好，纤维的力学性能测试结果相对稳定（见图 5.10）。

5.3.2.2 复丝拉伸模量

拉伸模量是伸长经过校正后应变与应力的比值。现在普遍采用红外引伸计和夹持引伸计两种。红外引伸计是在丝束上标记两个点，通过红外线校正这两点之间的距离，然后进行拉伸的测试。夹持引伸计是将引伸计夹在试样的中部，并保持平衡状态，当拉伸到试样应变的 0.9% 时，设计软件会自动提示将引伸计移除，然后继续测试直至样品断裂。

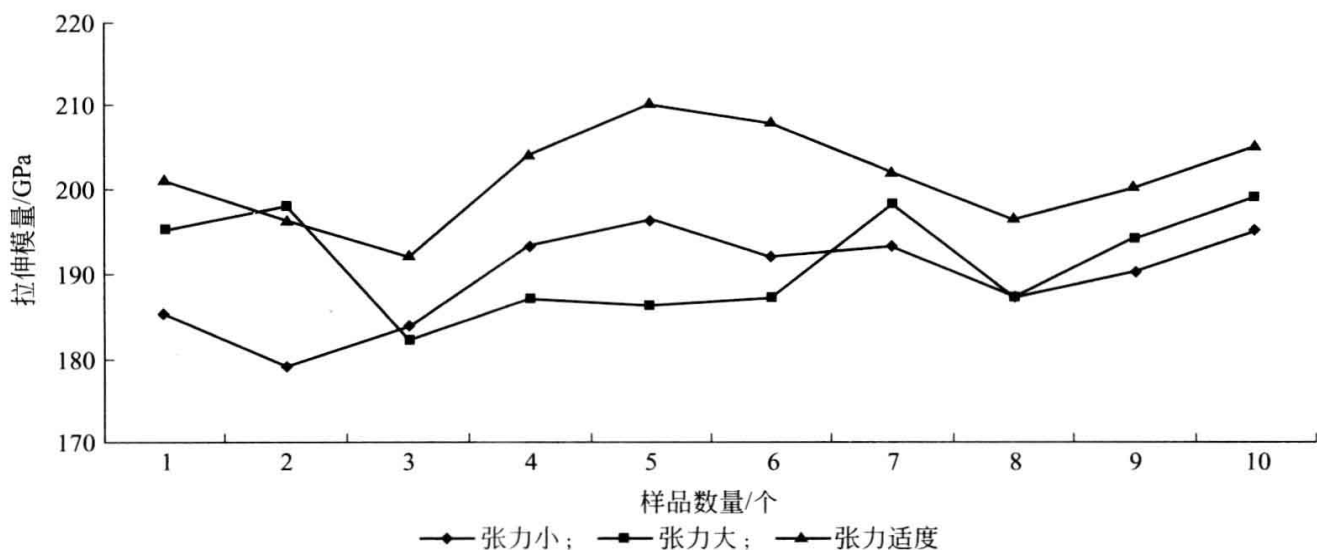


图 5.9 丝束缠绕张力不均复丝拉伸模量的变化

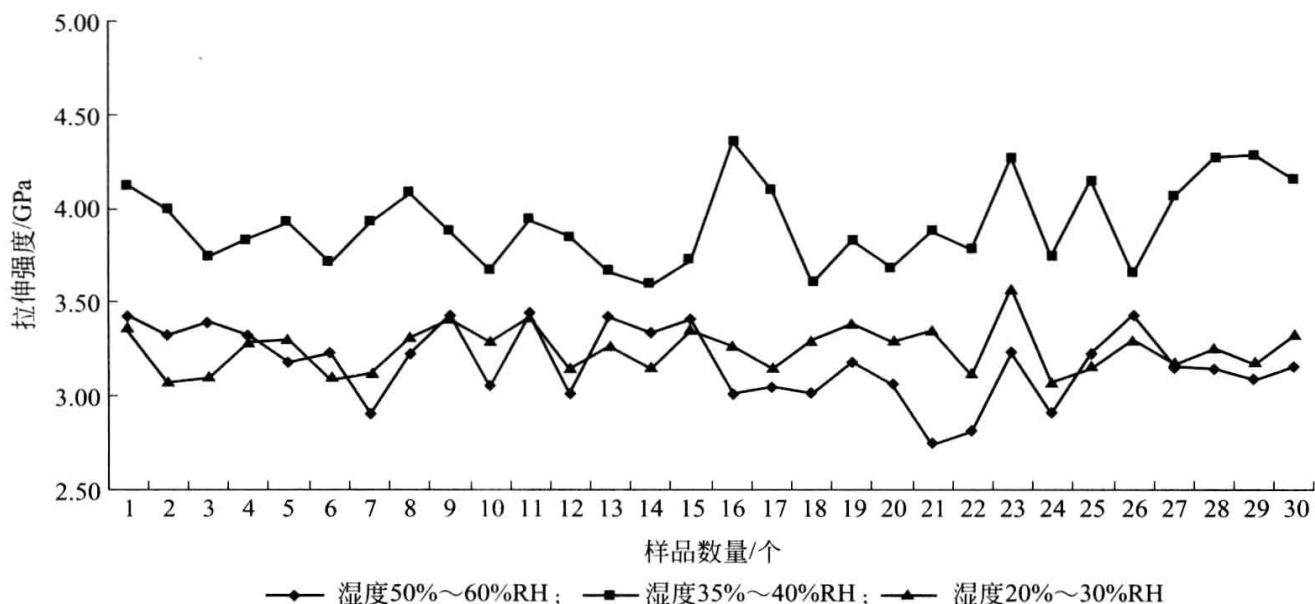


图 5.10 湿度变化对复丝拉伸强度的影响

拉伸模量计算公式如下：

$$E_i = \frac{\Delta F \rho}{t} \times \frac{L_0}{\Delta L} \quad (5.37)$$

式中 E_i ——试样的模量，GPa；

ρ ——纤维的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；

ΔF ——由应力-应变曲线初始直线段上截取的载荷值，kN；

L_0 ——引伸计两刀口之间的试样长度，mm；

ΔL ——引伸计两刀口之间的试样长度对应于 ΔF 的变形增量。

实践中发现，模量测试过程中使用的引伸计和测试的参数选择不同，测试

的结果不同。

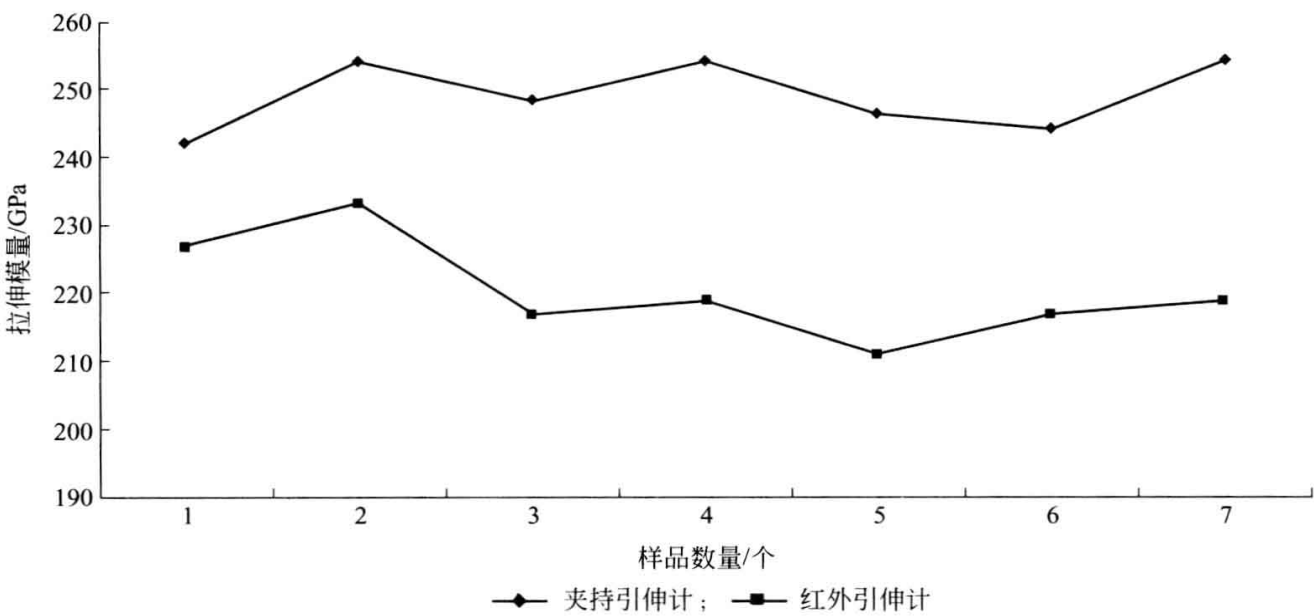


图 5.11 夹持引伸计与红外引伸计拉伸模量对比

从图 5.11 可以看出，使用夹持引伸计测得的拉伸模量值远高于红外引伸计测试的拉伸模量。

此外，拉伸模量还可以用应力-应变曲线上直线段的斜率来表示，截取直线斜率的原则应根据纤维规格的不同而在软件中设置不同的负荷取值范围。

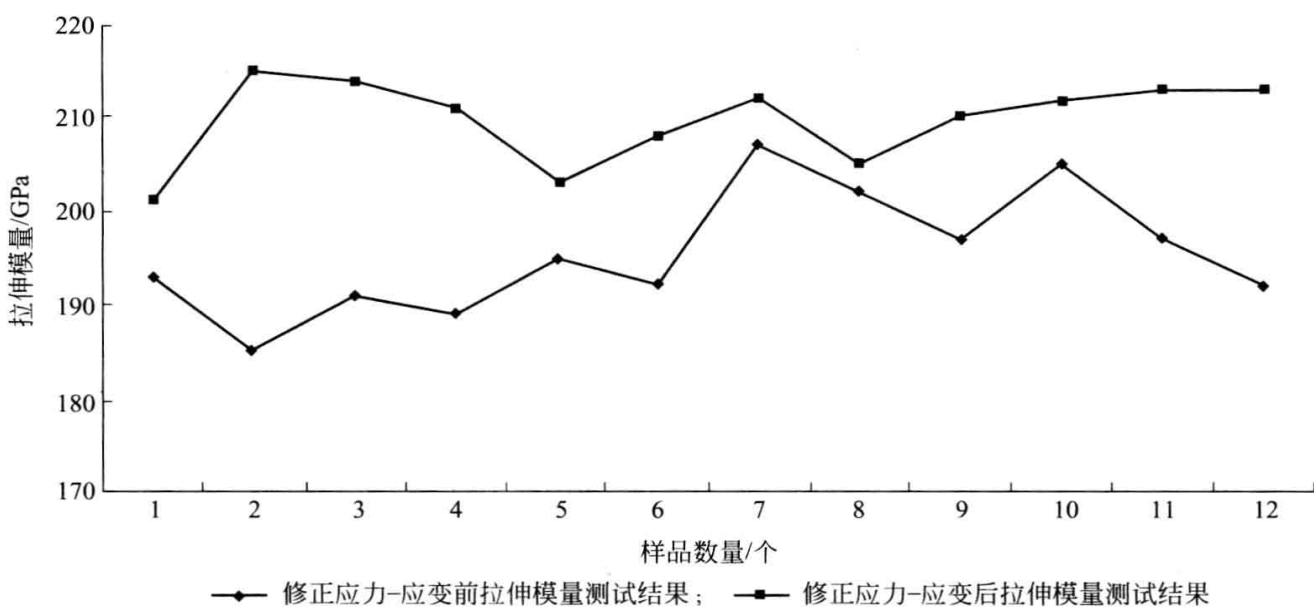


图 5.12 应力-应变曲线斜率修正前后拉伸模量测试结果

从图 5.12 可以看出，斜率曲线经过修正，模量值比未修正值高约 20GPa。
在测试样品时我们还可以选择位移偏移量自动松垂修正方法来修正运动横梁的位移偏差，进而修正断裂延伸率的测试结果。

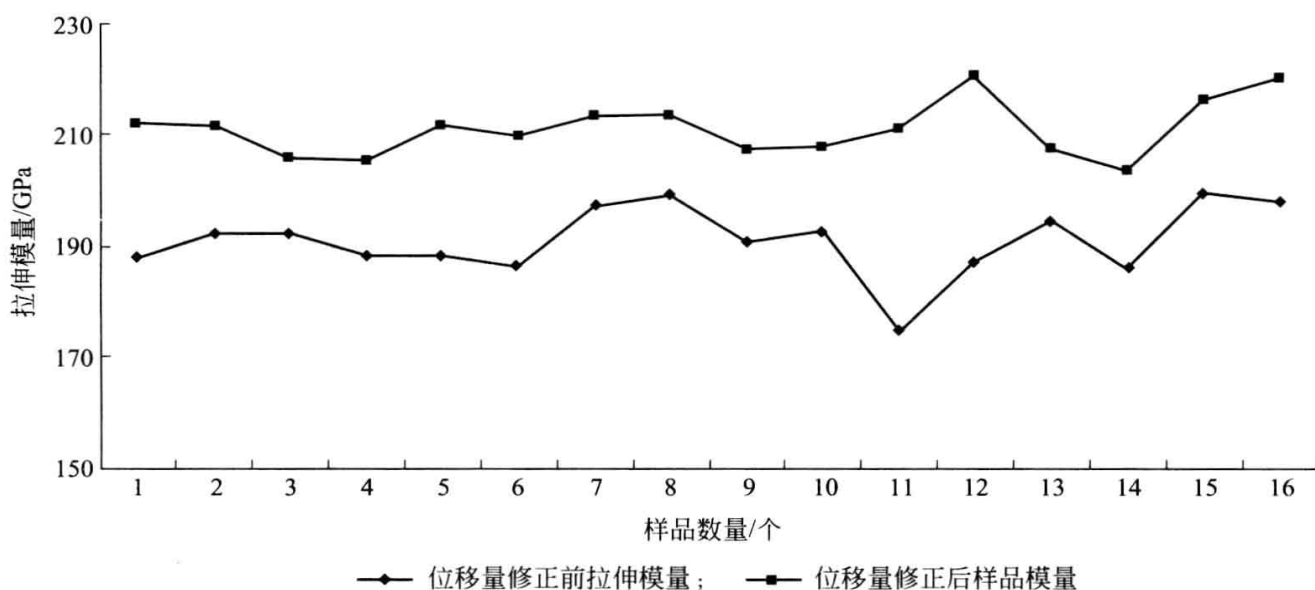


图 5.13 位移量修正前后拉伸模量

图 5.13 为同一工艺下连续生产的 16 组不同样品在位移偏移修正前后所得的模量结果。从统计图中我们可以明显地看出断裂延伸率在修正前后对模量结果的影响是非常大的。

用直接位移来计算模量时，可以通过仪器自身的拉伸软件来选择位移松垂修正，虽然用此种方法表示模量的结果与样品真值之间存在一定的偏差，但鉴于碳纤维模量测试过程的复杂性，尤其对工业化生产单位或批量测试碳纤维样品时，采用上述方法表示模量，可以跟踪试样的变化趋势，对于工艺调试也是具有一定指导意义的。

5.3.2.3 断裂伸长率

断裂伸长率是纤维断裂时的伸长值与样品标准长度之间的比值。

断裂伸长率计算公式如下：

$$\epsilon_t = \frac{\Delta l}{l} \times 100\% \quad (5.38)$$

式中 ϵ_t ——纤维的断裂伸长率，%；

Δl ——纤维断裂时的伸长值，mm；

l ——纤维样品的标距长度，200mm。

5.3.3 表面上胶剂含量

采用萃取称重法测试表面上胶剂含量。

测试步骤：

- ① 称取 4~6g 碳纤维，放入 120℃ 烘箱内加热 1h；
 - ② 取出后放入干燥器内冷却 30min，准确称取其质量，记为 m ，放入索氏萃取器内；
 - ③ 在索氏萃取器内加入 150mL 的丙酮，同时加入一定量的沸石；
 - ④ 将恒温电加热器的温度控制在 60~70℃ 之间，将冷却水回流打开，从开始有第一滴回流液滴开始计时，萃取 2h；
 - ⑤ 将萃取后的样品取出，放入蒸发皿中，置于 120℃ 的烘箱内烘干 1h，称取其质量，记为 m_1 ；
 - ⑥ 然后放入干燥器内冷却 30min，称取萃取后的纤维质量。
- 计算公式如下：

$$w_{20} = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \quad (5.39)$$

式中 w_{20} ——碳纤维的表面上浆剂含量，%；
 m ——萃取前纤维的干质量，g；
 m_1 ——萃取后纤维的干质量，g。

5.3.4 复合材料层间剪切强度

采用等速压缩短梁法测试复合材料层间剪切强度。

(1) 所需丝束根数的计算

对于纤维体积含量为 60% 的复合材料所需丝束根数的计算公式如下：

$$N = 0.6WL \times \frac{\rho}{t_1} = 7.2 \times \frac{\rho}{t_1} \quad (5.40)$$

式中 N ——所需丝束的根数；
 ρ ——纤维的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；
 t_1 ——纤维的线密度， $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ ；
 W ——模具的宽度，6mm；
 L ——模具的厚度，2mm；
0.6——纤维的体积含量。

(2) 试剂和仪器

- ① 模具 260mm（长）×6mm（宽）×2mm（厚）（图 5.14）。
- ② 脱模剂。
- ③ 平板式可调温电炉子（2kW）。

- ④ 玻璃棒 $\phi 12\text{mm}$ 。
- ⑤ 游标卡尺（精确到 0.02mm ）。
- ⑥ 环氧树脂 AG-80。
- ⑦ 4,4'-二氨基二苯砜。
- ⑧ 25mL 烧杯。
- ⑨ 脱膜纸缠绕架。
- ⑩ 带鼓风的烘箱（最高温度可达 300°C ）。

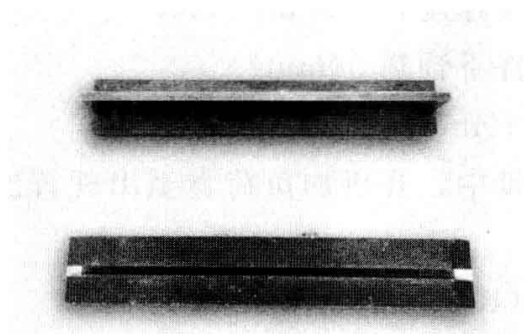


图 5.14 层间剪切模具

(3) 样品制备

① 按计算出的根数将丝束缠绕在带有脱膜纸的缠绕架上，并放入温度为 140°C 的烘箱内预热 30min。

② 配胶 分别在烧杯中称取环氧树脂 AG-80 10g、4,4'-二氨基二苯砜 4g（配比量 10g : 4g），在平板式可调温电炉上加热（温度不可太高，防止胶烧糊），直至全部融化成透明液体，将胶液均匀抹在纤维上（速度要快，防止胶固化），折叠成三层，放入模具中，注意不要将 T 形盖合上，恒温 80min。

③ 合上模具，加压（图 5.15）但留有 0.5mm 左右的缝隙，恒温 70min。

④ 等模具外的纤维发硬时，再次加压，合实模具，并保持加压状态，同

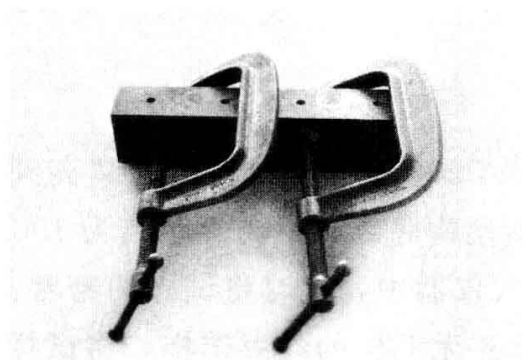


图 5.15 模具加压

时将烘箱温度升至 160℃，恒温 3h。

⑤ 将温度升到 180℃，恒温 2h 15min。

⑥ 将温度升至 200℃，恒温 15min。

⑦ 关闭烘箱，样品自然冷却。

⑧ 将制好的样品条切成 20mm×6mm×2mm 试样若干段，并用千分尺测量每个试样的宽度和厚度（精确到 0.01mm）。

(4) 测定步骤

① 测定条件 十字头速度：2.0mm·min⁻¹。

② 强力机在操作条件下预热 30min。

③ 调整支点跨距为 10mm。

④ 将试样装夹到夹具中，开机加负荷直至出现首次层间剪切破坏后停机，共测试 6 个样品。

复丝层间剪切强度（ILSS）计算公式如下：

$$ILSS = \frac{3}{4} \times \frac{P}{W'L'} \quad (5.41)$$

式中 ILSS——试样的层间剪切强度，MPa；

P ——首次出现剪切破坏时的负荷，N；

W' ——试样的宽度，mm；

L' ——试样的厚度，mm。

5.3.5 钩接强力

采用等速拉断法测试钩接强力。将束丝一端穿入拉力板的钢丝套中，另一端缠绕到纸板上并夹持到下夹具中，进行拉断，所得到的负荷值即是钩接强力。拉力板（图 5.16）：长 20mm，宽 15mm；钢丝直径 0.5mm；拉伸速度 10mm·min⁻¹。

测试步骤：

① 启动 Instron 5565/5566 仪器，将拉力板装夹到拉力机的上夹具内，调节仪器标距，使拉力板钢丝钩底部到下夹具距离为 100mm；

② 将试样的编号输入仪器中，同时将试样的密度、线密度值均设置为 1；

③ 剪取 500mm 长整齐无毛丝的丝束试样，将试样一端穿入拉力板的钢丝套中，纤维折成如图 5.16 所示的形状；

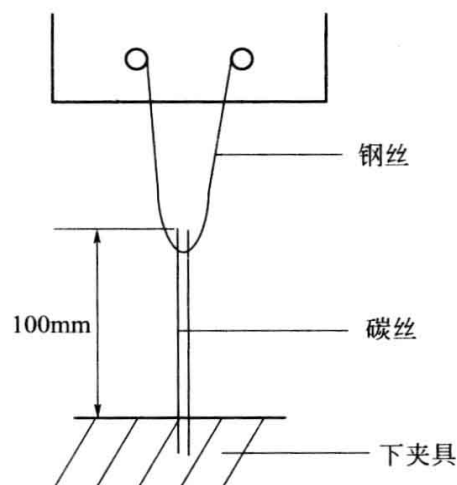


图 5.16 拉力板

- ④ 试样另一端用 1~2mm 厚的纸板缠绕后固定在下夹具内；
- ⑤ 启动测试软件，直至试样断裂为止，试样断裂的负荷值即为试样的钩接强力；
- ⑥ 每组试样不少于 6 个有效数据。

5.3.6 灰分

采用定量称重法测试灰分。称取一定量的试样，先进行烘干，除去其中含有的水分，然后放入到恒重的坩埚中，在高温下进行灼烧，完全炭化后称重。

使用仪器：马弗炉，电子天平（分度值 0.1mg），坩埚，坩埚钳，干燥器，带鼓风的烘箱。

测定步骤：

- ① 称取 4~6g 碳纤维，放入 120℃ 烘箱内恒温 1h；
- ② 将丝取出放入干燥器内冷却 30min，然后称重，记为 m_1 ；
- ③ 准确称取恒重的坩埚质量，记为 m_2 ，将丝放入坩埚内，然后移入马弗炉内；
- ④ 启动马弗炉升温程序，使程序设定为 900℃，恒温 10h；
- ⑤ 待炉温降至 150℃ 以下时，将炉门打开，取出坩埚放入干燥器内冷却 45min，然后称其质量，记为 m_3 。

灰分计算公式如下：

$$w_{21} = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (5.42)$$

式中 w_{21} ——碳纤维的灰分，%；

m_1 ——干丝的质量, g;
 m_2 ——坩埚质量, g;
 m_3 ——灰和坩埚质量, g。

5.3.7 饱和吸水率

采用定量称重法测试饱和吸水率。

测试步骤:

- ① 称取 4~6g 碳纤维, 放入 120℃ 烘箱内恒温 1h;
- ② 将碳纤维取出放入干燥器内冷却 30min, 然后称重, 记为 m ;
- ③ 将试样松散地放入恒温恒湿箱 (图 5.17) 内, 保持 24h 以上, 待试样恒重后称取试样质量, 记为 m_1 。

饱和吸水率计算公式如下:

$$w_{22} = \frac{m_1 - m}{m} \times 100\% \quad (5.43)$$

式中 w_{22} ——饱和吸水率, %;
 m ——烘干后样品质量, g;
 m_1 ——吸湿后样品质量, g。



图 5.17 恒温恒湿箱

5.3.8 碳含量

采用动态燃烧法测试碳含量。通过元素分析仪进行碳含量测试。在燃烧管内填充催化剂, 样品在高温下, 通过一加氧装置, 使其在高浓度的氧和氦气流中氧化分解, 反应生成的混合气体由氦气带入温控解析柱, 氮的氧化物经过还原剂而全部转化成氮气并直接进入热导检测系统进行检测, 而其他物质则被特

殊装置吸附。当一种气体被测定后，其他气体将按照程序依次解吸并自动测定。

(1) 试剂和载气

标准物质：乙酰苯胺（碳质量分数为 71.09%）；

氮：纯度 $\geq 99.996\%$ （体积分数）；

氧气：纯度 $\geq 99.995\%$ （体积分数）。

仪器：VARIO Micro cube 元素分析仪（主要由盛有氧化催化剂的燃烧管和盛满还原剂的还原管及加热炉，分离和检测氧化-还原产物 CO_2 、 H_2O 、 N_2 的分离和检测系统，微机工作站，微量自动电子天平和打印机组成）。

(2) 开机程序

① 启动 VARIO Micro cube 操作软件，在 system-mode 菜单中选择 CN 操作模式，然后退出 VARIO Micro cube 操作软件。

② 拔掉主机尾气的两个堵头。

③ 开启主机电源。

④ 调节氮气和氧气的压力分别为 0.12~0.15MPa 和 0.25MPa。

⑤ 启动 VARIO Micro cube 操作软件。

⑥ 检漏程序：更换燃烧管、还原管试剂及灰分管后应做一次检漏。

⑦ 检漏应在温度稳定时进行（不要在升温时进行，检漏成功后，退出检漏程序）。

(3) 使用前准备

① 仪器升温 选择操作软件，输入操作温度（燃烧管：950℃，还原管：500℃）。

注意：其他参数在任何时候都不要修改。

② 选择标准样品 选择乙酰苯胺作为标准样品。

③ 天平校准 电子天平每次开启时都要做一次校准。

(4) 测试步骤

① 输入样品名称和样品重量。

② 空白样品名称为 b，重量可以输入不为 0 的任意数值；选择加氧方法 Chem 80s，连续测定系统空白值两次以上，直到其峰面积 $N < 300$ ； $C < 200$ 。

③ 称取标准样品乙酰苯胺 3.0~3.5mg，加氧方法选择 Chem 80s，按样品测定程序连续测定三个或三个以上的乙酰苯胺标样，若测得的校正因子值在 0.9~1.1 之间，则证明校准曲线在工作范围内，可以进行正常样品分析，否则需重新制作校准曲线。

④ 称取截自不同段的碳纤维样品 2.5~3.0mg, 加氧方法选择碳纤维 Chem 120 s, 按样品测定程序连续测定 2 个以上的样品, 直到结果达到分析误差的要求为止。

(5) 标样的校正

① 选择作为计算 Factor 的标准样品打标记。

② 选择 Math-factor, 并在 Follow tagged standard sample only 选项框中打钩。

(6) 关机程序

① 分析结束后, 待燃烧炉温度至少降至 300℃ 以下;

② 退出 VARIO Micro cube 操作软件;

③ 关闭主机, 开启主机燃烧单元的前门及侧门, 散去余热;

④ 将主机尾气的两个出口堵住;

⑤ 关闭氦气和氧气。

(7) 校准曲线的制作

称取一系列不同量的乙酰苯胺标样, 使其碳绝对含量在 0.03~20mg 范围内, 按照仪器操作规程制作校准曲线。

5.3.9 碱及碱土金属离子含量

采用原子吸收光谱法测定碳纤维中钾、钠、钙、镁元素的含量。

试样于马弗炉中, 850~900℃ 灼烧至无碳后, 用硝酸溶解其中的金属离子, 在硝酸介质中, 使用空气-乙炔火焰, 在原子吸收光谱仪上进行原子吸收测定, 测定钙、镁离子时, 加入释放剂镧盐消除铝、硅、钛、磷等对钙、镁的干扰。

仪器: 原子吸收光谱仪, 附钾、钠、钙、镁空心阴极灯; 石英蒸发皿。

分析步骤如下。

(1) 试样的制备

称取 8~10g 的碳纤维试样于石英蒸发皿中, 移入马弗炉中, 于 850~900℃ 灼烧至无碳 (变白) 后冷却至室温, 残渣加入水和硝酸加热溶解, 注意液体不要进出, 冷却至室温, 将液体移入容量瓶中, 加镧溶液 (测定钾、钠时不加镧溶液, 使溶液中 La 保持 $0.2\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ 或 0.2%), 以水稀释至刻度, 摇匀, 用滤纸过滤后待测, 空白试验同时进行。

(2) 标准工作溶液的制备

分别移取钾单元素标准溶液 50mL 于 1000mL 容量瓶中; 钠单元素标准溶

液 25mL 于 1000mL 容量瓶中；钙单元素标准溶液 100mL 于 500mL 容量瓶中；镁单元素标准溶液 5mL 于 500mL 容量瓶中。分别移取 0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL 的钾、钠、钙、镁标准溶液于 100mL 容量瓶中，分别加入硝酸 2mL，用水稀释至刻度，摇匀。

(3) 钾、钠、钙、镁含量的测定

仪器工作条件的确定：除表 5.2 所规定的各元素的波长和所使用的火焰气体外，将仪器其他参数如：灯电流、标准样品浓度、燃烧器高度、灯背景、燃气与助燃气的流量、压力等调至所用仪器的最佳值。

表 5.2 仪器条件

元素	波长/nm	火焰气体
K	766.5	空气-乙炔
Na	589.0	空气-乙炔
Ca	422.7	空气-乙炔
Mg	285.2	空气-乙炔

按确定的仪器工作条件，分别测定标准系列溶液及样品溶液中相应元素的吸光度。

工作曲线的绘制：以标准系列溶液中测定元素质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标，由数据处理系统直接绘制出相应元素的工作曲线。使用数据处理系统绘制工作曲线，可在试样测定之前进行。

各元素含量计算公式如下：

$$w_{23} = \frac{\rho(B)V}{m} \quad (5.44)$$

式中 w_{23} ——被测元素（K、Na、Ca、Mg）质量分数， $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ；

$\rho(B)$ ——根据所绘制的标准工作曲线，仪器自动计算出的相应元素的质量浓度， $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ；

V ——测定时试样溶液的体积，mL；

m ——试样的质量，g。

碱金属及碱土金属含量以钾、钙、钠、镁含量（ w_{24} ）计，即按式（5.45）计算，单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

$$w_{24} = w(\text{K}) + w(\text{Na}) + w(\text{Ca}) + w(\text{Mg}) \quad (5.45)$$

5.3.10 碳纤维的直径、截面形态、表面形貌

本方法可适用于碳纤维直径、截面形态和表面形貌的测试。碳纤维在特定

的工艺条件下有着各具特征的截面形态和表面形貌，利用扫描电镜对碳纤维截面形态和表面形貌进行观测。

仪器和材料：扫描电镜、离子溅射仪、导电双面胶带。

测试步骤如下。

① 从待测碳纤维复丝样品中，随机切取一段 40~50cm 纤维束作为试样。

② 将切取的纤维束对折 2~3 次，然后用条形双面导电胶带在它的中部紧紧缠绕若干圈，再用新刀片（垂直于轴向）快速切除所缠胶带的两端，保留中间约 0.5cm 长的一段，将其一端用双面导电胶粘牢在样品台上，另一端自然朝上，用于碳纤维截面形态的观测。

③ 直接在一束碳纤维上切下约 0.5mm 长的纤维若干段，平放并粘牢在样品台双面导电胶上，用于碳纤维表面形貌的观测。

④ 将上述制作好的样品放入离子溅射仪，在高真空模式、电流 10mA、时间 100s 的条件下，完成金属涂层。

⑤ 启动扫描电镜。

⑥ 将制备好的试样放入样品室，扫描电镜加速电压设置为 15kV，选择二次电子模式，确定工作距离为 8~18mm；对亮度及反差进行调整。调焦，选择视场，选择合适的倍率（一般在 1000~4000 倍），像散校正。

⑦ 关闭扫描电镜。

参 考 文 献

关丽，方静，刘发现，王万玲，李艳薇，郑淑娟. 碳纤维复丝拉伸模量的测试研究//低碳经济与科学发展——吉林省第六届科学技术学术年会论文集. 2010.

6

碳纤维复合材料

6.1 碳纤维复合材料的制备技术

碳纤维复合材料自 20 世纪 60 年代问世以来,经过 50 多年的发展,在制备技术方面取得了长足的进展,从起初主要应用于航空航天及军事领域,逐步拓展到工业应用领域,特别是近几年来,碳纤维复合材料在土木工程、交通运输、压力容器、石油开采、纺织机械等方面的应用大幅增长。国外碳纤维复合材料产业已进入良性发展阶段,而我国目前尚处于研发阶段。因此,碳纤维复合材料的复合工艺等制备技术仍需要不断提升。

目前最常用的碳纤维复合材料主要有碳纤维增强聚合物树脂基复合材料、碳/碳复合材料、碳纤维增强金属基复合材料等。本节主要介绍几种广泛应用的碳纤维复合材料制备方法、成型技术及典型应用。

6.1.1 碳纤维增强树脂基复合材料

碳纤维增强树脂基复合材料是目前最常用的一种先进复合材料,具有易大面积整体成型、成型后尺寸稳定、高比强度、高比模量、高比刚度、耐高温、高化学稳定性等诸多特点。

6.1.1.1 碳纤维与树脂的结合方式

碳纤维具有强结合键。当碳纤维处于基体中,表面受到基体的保护不易损伤,也不易在受载过程中产生裂纹,承载能力增大。当材料受到较大应力时,一些有裂纹的纤维可能断裂,但基体能阻碍裂纹扩展并改变裂纹扩展方向。当碳纤维与基体有适当的界面结合强度时,碳纤维受力断裂后被从基体中拔出,

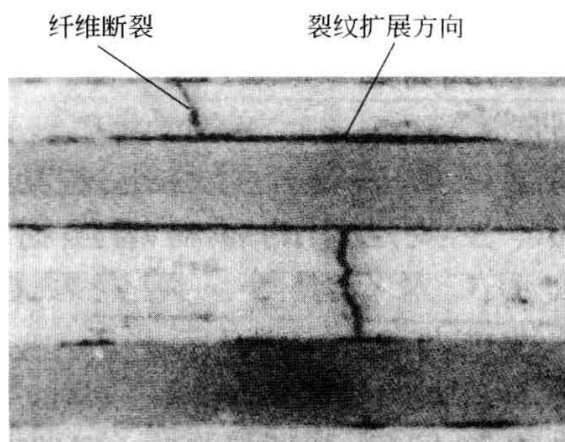


图 6.1 碳纤维与基体树脂断裂

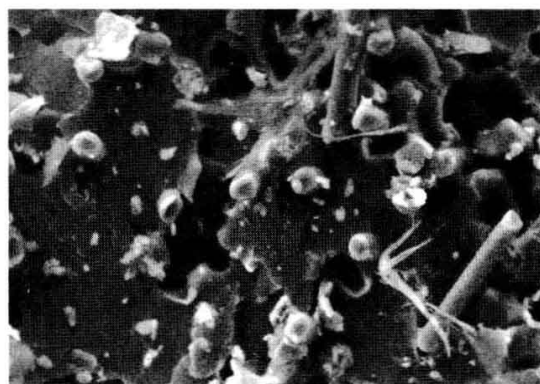


图 6.2 碳纤维与基体树脂结合

基体对碳纤维的粘接力，使材料的断裂强度提高。如图 6.1、图 6.2 较直观地体现了这种作用机理。碳纤维与树脂复合结构形式如图 6.3 所示。

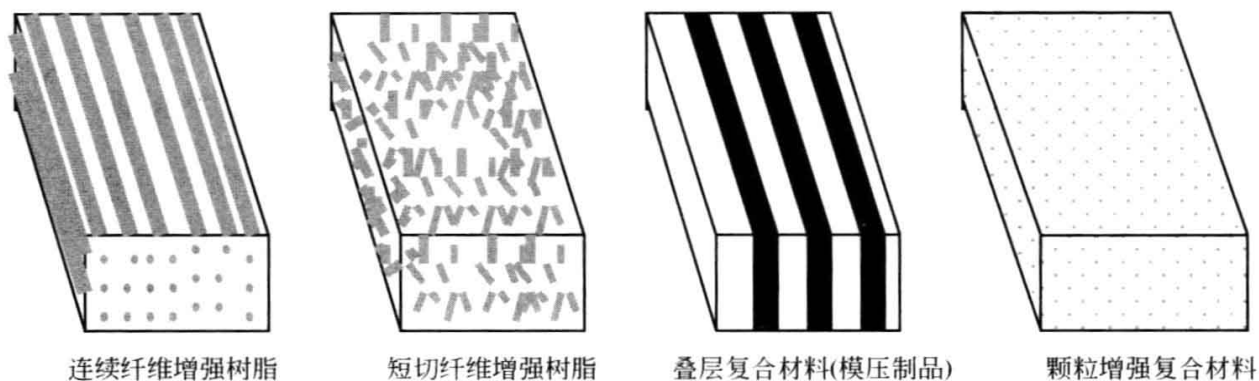


图 6.3 碳纤维与树脂复合结构形式

6.1.1.2 碳纤维增强热塑性树脂基复合材料 (Thermosetting Resin Composite)

热塑性塑料是指一种可以再重复生产的塑料，具有热可塑的性能，它在加工完成时呈现固态形状，在制造以及加工过程中，可以借流动来造型。热塑性塑料的结构是线型结构，具有这种结构的高分子化合物称为线型高分子化合物。通用型热塑性塑料易于成型加工，但耐热性较低，易于蠕变，其蠕变程度随承受负荷、环境温度、溶剂、湿度而变化。为了克服热塑性塑料的这些弱点，满足在空间技术、新能源开发等领域应用的需要，各国都在开发可熔融成型的高强度、高耐热树脂，如尼龙 (PA)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚砜 (PES)、聚芳砜 (PA-SU)、聚苯硫醚 (PPS)、聚酰亚胺 (PI)、聚芳醚砜酮 (PPESK)、聚芳酯 (PAR) 等。以高性能树脂为基体的碳纤维复合材料具有较高的力学性能和耐化学腐蚀性，其耐疲劳性能远远超过碳纤维/热固性树脂复合材料。

(1) 聚醚醚酮 (PEEK) 基碳纤维复合材料

PEEK 是芳香族结晶型热塑性高分子材料。其熔点为 334℃，碳纤维增强后其热变形温度可以达到 300℃ 以上，在阻燃方面，PEEK 本身就可达到 UL94 V-0 级 (1.5mm)，有自熄性，燃烧时发烟量是所有树脂中最少的，而且 PEEK 可耐所有溶剂，耐疲劳及耐蠕变性是热塑性塑料中最高的。PEEK 树脂最主要的应用是纤维增强复合材料，其中以碳纤维增强聚醚醚酮 (PEEK) 复合材料性能最为优异。

碳纤维增强聚醚醚酮 (PEEK) 复合材料的制造方法主要有：熔融预浸、挤出成型、注射成型等。熔融预浸法是将碳纤维的长纤维用 PEEK 熔融预浸制得，由于碳纤维与基体 PEEK 的相容性好，可以制得黏结性很好的复合材料，孔隙率只有 0.1%。其材料的力学性能如表 6.1。

表 6.1 碳纤维增强 PEEK 性能

项 目	单 位	JHT35 增强	T300 增强
铺层方向 0°			
拉伸强度	MPa	2150	2100
拉伸模量	GPa	132	130
断裂伸长率	%	1.2	1.4
弯曲强度	MPa	1820	1800
弯曲模量	GPa	122	120
铺层方向 90°			
拉伸强度	MPa	75	78
拉伸模量	GPa	7	8
断裂伸长率	%	1.1	1.2
弯曲强度	MPa	130	135

注：以上为典型制品性能，碳纤维含量 70%，JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

短纤维增强 PEEK 是目前 PEEK 应用中最广泛的复合材料，主要采用挤出成型、注射成型工艺，与普通纤维增强热塑性树脂加工方式相同，采用的主要设备为挤出机与注塑机。PEEK 及碳纤维增强复合材料，成型条件如表 6.2，短纤维增强 PEEK 性能如表 6.3。目前，碳纤维增强复合材料主要应用在工业领域、汽车制造、电子元件。

表 6.2 PEEK 及碳纤维增强复合材料的标准注射成型条件

项 目		纯 树 脂	碳纤维增强 PEEK
料筒温度/℃	一段	330~360	350~380
	二段	350~380	370~400
	喷嘴	350~380	370~400
模具温度/℃		130~170	140~180
注射压力/kgf·cm ⁻²		1000~1400	1200~1600
背压/kgf·cm ⁻²		50~100	50~100
保压/kgf·cm ⁻²		500~700	600~800
注射速度		中速	中速
螺杆转数/r·min ⁻¹		50	50
循环周期/s		30	30

注：1kgf=9.80665N，下同。

表 6.3 短纤维增强 PEEK 性能

检测项目	拉伸强度/MPa		弯曲强度/MPa		冲击强度 /kJ·m ⁻²	T _g /℃
	23℃	150℃	23℃	150℃		
PEEK+T300(30%)	250	130	360	200	4.5	157
PEEK+JHT35(30%)	255	125	343	185	5.5	150

注：PEEK+T300（30%）为 Victrex 发布产品性能。JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

从表 6.3 中可以看到, JHT35 短切增强 PEEK 树脂的性能与 T300 增强性能接近, JHT35 增强 PEEK 产品的韧性较好。

(2) 聚醚砜 (PES) 基复合材料

PES 是英国 ICI 公司在 1972 年开发的一种综合性能优异的热塑性高分子材料, 热变形温度 203℃ (1.82MPa)。耐热性介于聚砜和聚芳砜之间, 长期使用温度 180~200℃。耐老化性能优异, 在 180℃下使用可达 20 年。耐燃性好, 即使燃烧也不发烟。耐蠕变性好, 在 150℃和 20MPa 压力下的应变只有 2.55%, 是目前得到应用的为数不多的特种工程塑料之一。

碳纤维增强 PES 复合材料主要为短纤维增强 PES, PES 复合材料制品主要采用注塑工艺成型、预浸成型。一般短纤维增强的碳纤维含量 20%~30%。主要性能如表 6.4, 连续纤维增强需要将碳纤维布预浸 PES, 其生产工艺: 用氯代烃将 PES 溶解、预浸、除溶剂。连续纤维增强 PES 性能如表 6.5。

PES 及其复合材料制品主要用于电子电器部件, 如印刷电路板、接线柱、密封头、线圈架, 在汽车工业中可用于制造传动装置等。

表 6.4 短切碳纤维增强 PES 常温力学性能

项 目	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	T _g /℃
JHT35(65%)	230	303	5.5	168
T300(65%)	232	305	5.4	167

注: JHT35, 吉林石化公司碳纤维; T300, 日本东丽公司碳纤维。

表 6.5 连续碳纤维增强 PES 常温力学性能

项 目	0°拉伸强度 /MPa	0°拉伸模量 /GPa	0°弯曲强度 /MPa	0°弯曲模量 /GPa	层间剪切强度 /MPa
JHT35(65%)	1700	120	950	94	55
T300(65%)	1710	125	930	92	53

注: JHT35, 吉林石化公司碳纤维; T300, 日本东丽公司碳纤维。

从表中可以看到, 对于碳纤维增强 PES 产品, 国产碳纤维与进口碳纤维增强后产品的性能十分接近, 而且在工艺技术上无差异。

(3) 聚苯硫醚 (PPS) 基复合材料

PPS 是一种综合性能优异的特种热塑性工程塑料, 具有机械强度高、耐高温、高阻燃、耐化学药品性能强等优点。PPS 是工程塑料中耐热性最好的品种之一, 热变形温度一般大于 260℃, 抗化学性仅次于聚四氟乙烯, 流动性仅次于尼龙, 且价格较低, 因此具有很广泛的应用前景。

碳纤维增强 PPS 树脂, 主要以短纤维增强为主, 采用挤出、注塑成型方式生产复合材料制品, 其性能如表 6.6。碳纤维增强 PPS 的熔融指数以大于

20g · 10min⁻¹为最佳。注塑的工艺条件如表 6.7。PPS 本身具有脱模性，可不必加入脱模剂；PPS 经过热处理后可提高结晶度及热变形温度，后处理的条件为：温度 205℃，时间 30min。

碳纤维增强 PPS 复合材料适用于电子、电气、汽车等领域，目前汽车领域占 45%，电子、电器领域占 30%，其他领域占（包括航空航天部件及结构）25%。

表 6.6 短切碳纤维增强 PPS 复合材料性能

项 目	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	热变形温度 (0.45MPa)/℃
碳纤维含量 30%(JHT35)	220	280	5.5	280
碳纤维含量 40%(JHT35)	260	303	4.5	285
碳纤维含量 30%(T300)	220	283	5.4	282
碳纤维含量 40%(T300)	259	300	4.6	284

注：JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

表 6.7 PPS 及碳纤维增强复合材料的标准注塑成型条件

项 目		纯 树 脂	30%碳纤维增强
料筒温度/℃	一段	280~300	300~310
	二段	300~310	310~320
	喷嘴	310~320	330~340
模具温度/℃		120~180	120~180
注射压力/kgf · cm ⁻²		500~1300	500~1600
背压/kgf · cm ⁻²		50~100	50~100
保压/kgf · cm ⁻²		300~500	400~600
注射速度		中速	中速

从表 6.6 可以看到，30%、40%JHT35 与 30%、40%T300 增强 PPS 的弯曲强度与缺口冲击强度有一定差异，主要是因为增强碳纤维原料的表面处理方式不同。在汽车行业，对碳纤维增强 PPS 制品性能要求较高，因此，PPS 与碳纤维的结合要充分，要对碳纤维表面特殊处理。

(4) 聚酰亚胺 (PI) 基复合材料

热塑性聚酰亚胺树脂 (PI) 是一类以酰亚胺环为特征结构、新型耐高温的特种工程塑料，由于聚酰亚胺分子中具有十分稳定的芳杂环结构，使其体现出其他高分子材料所无法比拟的优异电绝缘性、耐磨性、抗高辐射和物理机械性，PI 突出的耐热性使其能在短时间内经受 550℃ 的高温而各项物理性能基本保持不变，可在 360℃ 以下长期使用，也可耐极低温度，如在一 269℃ 的液氮中不脆裂。

碳纤维增强 PI 复合材料的耐热性、耐磨损性较佳，因此，碳纤维增强 PI 复合材料可应用在汽车刹车盘中，其性能如表 6.8，主要成型方式为模压成型。同样也可以利用碳纤维的自润滑性生产轴承、轴封、导轮、凸轮等耐磨零件，目前应用较多的为电厂高速发电机内轴承部件。

表 6.8 碳纤维/石墨增强 PI 的力学及耐磨性能

检测项目	拉伸强度/MPa		弯曲强度/MPa		磨擦因数 (空气中)	磨损量(无润滑) (空气中) /mm·1000h ⁻¹
	250℃	300℃	100℃	300℃		
填充 15%JHT35 碳纤维/石墨	40	30	100	85	0.24	2.3
填充 40%JHT35 碳纤维/石墨	35	25	55	50	0.03	—
填充 40%T300 碳纤维/石墨	35	24	54	50	0.03	—

注：JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

(5) 二氮杂萘酮结构高性能聚芳醚系列树脂基复合材料

含二氮杂萘酮结构高性能聚芳醚系列树脂是大连理工大学蹇锡高教授课题组在“八五”、“九五”重点攻关项目基础上开发成功的新型高性能聚芳醚聚合物，该系列聚合物针对传统特种工程塑料不能兼具耐高温与可溶解的难题，从分子结构设计出发，首创性地以价廉易得的苯酚、苯酐为原料，直接合成出了含二氮杂萘酮结构类双酚单体（DHPZ）。并以这种双酚单体为平台与市售 4, 4'-二氟二苯酮（DFBP）、4,4'-二氯二苯砜（DCS）经溶液亲核取代逐步聚合，研制出既耐高温又可溶解的高性能聚芳醚酮（PPEK）、聚芳醚砜（PPES）、聚芳醚砜酮（PPESK）和共聚芳醚砜（PPBES）等，其玻璃化温度为 250～310℃之间（可调控），耐热性明显优于聚芳醚酮最有代表性的品种 PEEK，是目前耐热等级最高的可溶性聚芳醚新品种，而且该系列聚合物成本低廉，成本价格仅相当于 PEEK 的 40%～60%。几种主要含二氮杂萘联苯结构的聚芳醚树脂的物理性能见表 6.9。

表 6.9 几种主要含二氮杂萘联苯结构的聚芳醚树脂的物理性能

性 能	PPES	PPESK	PPEK	PPEKK
T _g /℃	305	284	263	246
5%热失重温度/℃	505	508	480	507
拉伸强度/MPa	77.4	90.7	103.9	100.3
拉伸模量/GPa	1.28	1.41	1.61	0.77
断裂伸长率/%	11.4	11.3	19.3	13.1
弯曲强度/MPa	135	153.6	172.4	167.6
冲击强度/kJ·m ⁻²	15.2	27.4	29.0	17.1
密度/g·cm ⁻³	1.33	1.35	1.35	1.28

采用碳纤维增强含杂萘联苯共聚芳醚砜的先进复合材料具有碳纤维的高

强、高模以及含杂萘联苯共聚芳醚砜的耐高温性能，由于 PPEK/PPESK/PPBES 系列树脂常温可溶解的特点，较其他高性能树脂，碳纤维增强二氮杂萘酮结构高性能聚芳醚系列树脂加工方式较多，可以采用溶解预浸、挤出成型、注射成型、模压成型等，成型温度如表 6.10。

① 溶解预浸 CF/PPEK 单向板性能如表 6.11，PPEK 复合材料制品的弯曲性能随温度的变化情况如表 6.12，可见 CF/PPEK 在 250℃ 时强度的保持率 70%，说明材料的高温力学性能保持率较好，因此，PPEK 可以应用于飞机机翼蒙皮、幅翼及机翼壁板等。

② 短切纤维增强 PPBES 性能如表 6.13，注塑加工工艺如表 6.14。

表 6.10 碳纤维增强二氮杂萘酮结构高性能聚芳醚系列树脂加工成型温度

复合材料	CF/PPEK	CF/PPES	CF/PPESK
成型温度/℃	305	284	263

表 6.11 单向碳纤维增强 PPEK 复合材料性能

项 目	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	层间剪切强度/MPa	压缩强度/MPa
T300CF/PPEK	1850	945	62	852
JHT35CF/PPEK	1830	950	65	850

注：JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

表 6.12 碳纤维增强 PPEK 复合材料弯曲性能随温度的变化

检测项目	弯曲强度/MPa			弯曲模量/MPa	
	0℃	150℃	250℃	100℃	250℃
JHT35CF/PPEK	854	845	661	84	66

表 6.13 短切碳纤维增强 PPBES 复合材料性能

项 目	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²	热变形温度 /℃
T300CF/PPEK	245	360	4.2	260
JHT35CF/PPEK	248	355	4.0	260

注：JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

表 6.14 短碳纤维增强 PPBES 复合材料注塑工艺条件

注塑温度/℃				模具温度 /℃	螺杆转速 /r·min ⁻¹	注塑压力 /bar	冷却时间 /s
一区	二区	三区	四区				
365	343	335	310	190	50	170	30

③ 碳纤维/石墨增强 PPESK 树脂基复合材料具有较高的耐磨性，其性能如表 6.15，产品可广泛应用于电气贯穿件密封材料、仪表阀密封环等，适用

于航空航天高轴承、舰船尾轴密封件。

表 6.15 CF/石墨/PPEsk 耐磨自润滑性

项目	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	非缺口冲 击强度 /kJ·m ⁻²	摩擦 系数	磨损系数 (标准态) /m ³ ·m ⁻¹	热变形温度 /℃
JHT35 碳纤维含 量 15%	188	300	16	24	0.1	8×10 ⁻¹⁶	280
JHT35 碳纤维含 量 30%	99	143	5.9	16	0.06	7×10 ⁻¹⁶	274
T300 碳纤维含 量 30%	100	145	6.0	15	0.06	7×10 ⁻¹⁶	275

注：JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

6.1.1.3 碳纤维增强热固性树脂基复合材料

热固性树脂是指在加热、加压下或在固化剂、紫外线作用下，进行化学反应，交联固化成为不溶物质的一大类合成树脂。这种树脂在固化前一般为分子量不高的固体或黏稠液体；在成型过程中能软化或流动，具有可塑性，可制成一定形状，同时又发生化学反应而交联固化；有时放出一些副产物，一经固化，再加压加热也不可能再度软化或流动，温度过高则分解或炭化。热固性树脂多用缩聚法生产。常用热固性树脂有酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、环氧树脂（EP）、不饱和树脂、聚氨酯树脂、热固性聚酰亚胺（PI）树脂、双马来酰亚胺树脂（BMI）等。

(1) 环氧树脂

环氧树脂是泛指分子中含有两个或两个以上环氧基团的有机高分子化合物，除个别外，它们的相对分子质量都不高。环氧树脂的分子结构是以分子链中含有活泼的环氧基团为其特征，环氧基团可以位于分子链的末端、中间或成环状结构。由于分子结构中含有活泼的环氧基团，使它们可与多种类型的固化剂发生交联反应而形成不溶的具有三向网状结构的高聚物。

工业上使用量最大的环氧树脂品种是缩水甘油醚类环氧树脂，而其中又以二酚基丙烷型环氧树脂（简称双酚 A 型环氧树脂）为主，其次是缩水甘油胺类环氧树脂，以 EP 为基体的碳纤维增强材料性能如表 6.16。

表 6.16 碳纤维/环氧树脂单向板（2mm 厚）力学性能

材料种类	抗拉强度 /MPa	抗伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	压缩强度 /MPa	压缩模量 /GPa	层剪强度 /MPa
环氧树脂/JHT35-6K	1235	138	1740	1525	140	118
环氧树脂/T300-6K	1340	139	1720	1295	136	108

注：其中碳纤维含量：55%~65%。单向抗伸角度为 0°。JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

(2) 聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺是分子结构含有酰亚胺基链节的芳杂环高分子化合物，英文名 Polyimide（简称 PI），可分为均苯型 PI、可溶性 PI、聚酰胺-酰亚胺（PAI）和聚醚亚胺（PEI）四类。PI 是目前工程塑料中耐热性最好的品种之一，可长期承受 290℃ 高温，短时间承受 490℃ 的高温，其力学性能、耐疲劳性能、难燃性、尺寸稳定性、电性能都很好。成型收缩率小，耐油、一般酸和有机溶剂；不耐碱，有优良的耐摩擦、磨耗性能。在众多的聚合物中，很难找到如聚酰亚胺这样具有如此广泛的应用方面，而且在每一个方面都显示了极为突出的性能。聚酰亚胺作为一种特种工程材料，已广泛应用于航空、航天、微电子、纳米、液晶、分离膜、激光等领域。碳纤维增强可溶型 PI 性能如表 6.17。

表 6.17 碳纤维增强可溶型 PI 性能

热老化时间 /h	测试温度 /℃	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	层剪强度 /MPa
0	20	1560	90	95
100	20	1410	85	93
300	20	1320	84	93
0	320	730	81	41
100	320	560	77	34
300	320	546	64	35

(3) 双马来酰亚胺（简称 BMI）

BMI 是由聚酰亚胺树脂体系派生的另一类树脂体系，是以马来酰亚胺（MI）为活性端基的双官能团化合物，有与环氧树脂相近的流动性和可模塑性，可用与环氧树脂类同的一般方法进行加工成型，克服了环氧树脂耐热性相对较低的缺点，因此，近二十年来得到迅速发展和广泛应用。双马来酰亚胺树脂（BMI）以其优异的耐热性、电绝缘性、透波性、耐辐射、阻燃性，良好的力学性能和尺寸稳定性，成型工艺类似于环氧树脂等特点，被广泛应用于航空、航天、机械、电子等工业领域中，是先进复合材料的树脂基体、耐高温绝缘材料和胶黏剂等。

由于 BMI 具有较高的耐温性，因此，利用碳纤维增强 BMI 可以获得性能优异的复合材料，航空领域用碳纤维增强 BMI 性能如表 6.18。

表 6.18 不同种类碳纤维增强 BMI 复合材料性能

性 能	JHT35	T300	T700	T800
冲击后压缩强度(CAI)/MPa	235	230	260	238
剪切强度/MPa	112	116	97	103
破坏面积/mm ²	700~850	700~850	680~750	1100~1500

注：CAI，Compression After Impact。JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，T700，T800，日本东丽公司碳纤维。

(4) 酚醛树脂

酚醛树脂（简称 PF）。密度 $1.25 \sim 1.30 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，易溶于醇，不溶于水，对水、弱酸、弱碱溶液稳定。因选用催化剂的不同，可分为热固性和热塑性两类。酚醛树脂具有良好的耐酸性能，力学性能，优良的耐热性。酚醛树脂固化后依靠其芳香环结构和高交联密度的特点而具有优良的热稳定性。酚醛树脂在 200°C 以下基本是稳定的，一般可在不超过 180°C 条件下长期使用。广泛应用于复合材料领域。

吉林石化公司合作研发的碳纤维增强热固性树脂基抽油杆，性能如表 6.19。抽油杆的横截面积均为 $32\text{mm} \times 4\text{mm}$ ，与环氧树脂、乙烯基酯树脂相比，碳纤维增强酚醛树脂基抽油杆性能较好。但是在生产实际应用过程中，酚醛树脂基抽油杆的脆性较大，抽油杆极易受损，而改性环氧树脂基抽油杆是最适合产业化的。

表 6.19 碳纤维增强环氧树脂、酚醛树脂、乙烯基酯树脂产品性能

性 能	酚醛树脂	环氧树脂	乙烯基酯树脂
拉伸强度/MPa	1600	1800	170
挠度(140°C)/mm	20.5	23.5	30
渣化(腐蚀)(140°C)	无渣化	渣化	渣化
层间剪切强度/MPa	78	80	75

利用 JHT35 碳纤维/T300 碳纤维增强酚醛树脂工程制品的性能如表 6.20。

表 6.20 工程制品性能

性 能	JHT35	T300
拉伸强度/MPa	367	262~405
弹性模量/GPa	44.3	40.7~48.8
断裂伸长率/%	1.12	0.89~1.12
热导率/ $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	0.43	0.49~0.58
线胀系数(室温~ 100°C 范围内)/ 10^{-6}	-0.27	-0.47~0.82

注：JHT35，吉林石化公司碳纤维；T300，日本东丽公司碳纤维。

(5) 乙烯基酯树脂

乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段，又有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能，它在适宜条件下固化后，表现出某些特殊的优良性能。获得了迅速发展，乙烯基酯树脂及复合材料的力学性能见表 6.21。

6.1.1.4 碳纤维增强热固性树脂基复合材料成型方法

碳纤维增强热固性树脂基复合材料成型方法主要有手糊成型工艺法、喷射

表 6.21 乙烯基酯树脂及其复合材料的力学性能

项 目		双酚 A 丙烯酸型 乙烯基酯树脂	双酚 A 甲基丙烯酸型 乙烯基酯树脂	酚醛环氧型 乙烯基酯树脂
浇铸体	抗拉强度/MPa	60~90	40~90	70~80
	弯曲强度/MPa	110~150	120~150	130~140
	抗压强度/MPa	110~120	110~120	130~150
	热变形温度/℃	-80	-100	120~150
玻璃钢	抗拉强度/MPa	280~320	250~300	280~320
	弯曲强度/MPa	350~500	350~450	300~400
	抗压强度/MPa	200~300	—	—
碳纤维	抗拉强度/MPa	1700	1600	1800
	弯曲强度/MPa	1300	1200	1400
	层间剪切强度/MPa	55	60	65

成型工艺、热压罐成型技术、树脂传递膜塑成型技术（RTM 技术）、拉挤成型、连续缠绕成型。

（1）手糊成型工艺法（Hand Laying-up）

手糊成型工艺又称接触成型工艺。是手工作业把碳纤维织物和树脂交替铺在模具上，然后固化成型为碳纤维复合制品的工艺。

（2）喷射成型工艺（Spray Moulding）

喷射成型工艺是将混有引发剂和促进剂的两种聚酯分别从喷枪两侧喷出，同时将切断的纤维由喷枪中心喷出，使其与树脂在空间均匀混合后沉积到模具上。当沉积到一定厚度时，用压辊滚压使纤维浸透树脂，排除气泡，常温固化后成型为纤维复合材料制品。喷射成型工艺是在手糊成型工艺的基础上发展起来的。由于该工艺是借助于机械的手工操作工艺，因此也被称为“半机械手糊成型工艺”。图 6.4 所示为喷射成型工艺示意图。

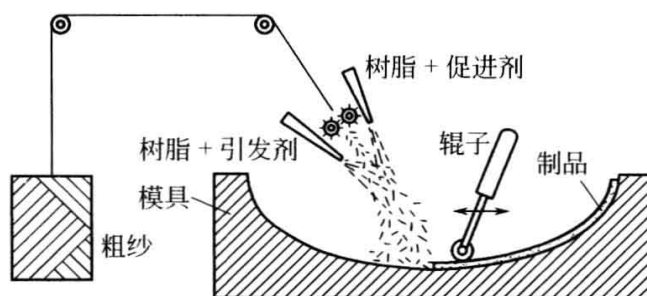


图 6.4 喷射成型工艺示意图

（3）热压罐成型（Autoclave Moulding）

热压罐是固化树脂基复合材料制品按要求可提供加热和加压环境的密闭设

备，如图 6.5。

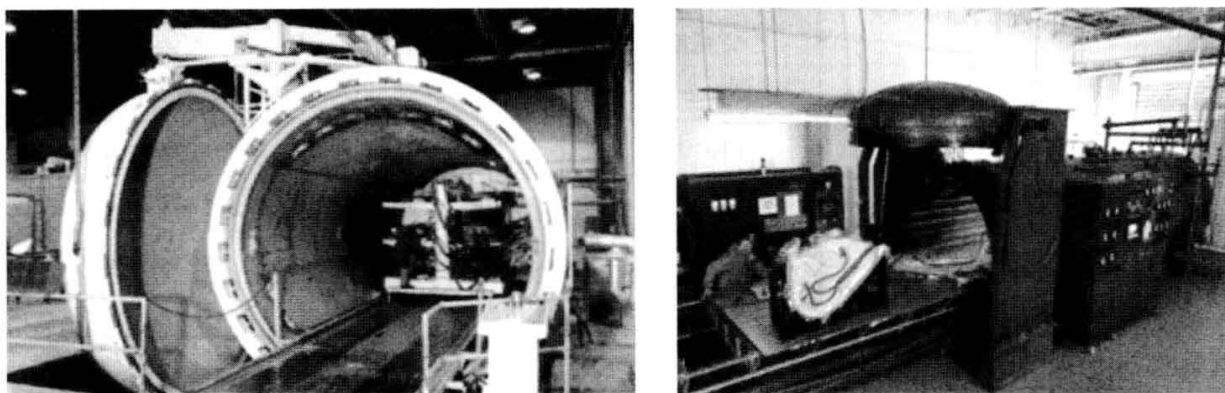


图 6.5 热压罐示意图

(4) 缠绕成型工艺 (Winding Process)

缠绕成型工艺是将浸过树脂胶液的连续纤维（或布带、预浸料）按照一定规律缠绕到芯模上，然后经固化、脱模，获得制品。缠制品的耐热性、耐化学腐蚀性及耐自然老化性主要取决于树脂性能，同时对工艺性、力学性能也有很大影响。根据纤维缠绕成型时树脂基体的物理化学状态不同，分为干法缠绕、湿法缠绕和半干法缠绕三种。三种缠绕方法中，以湿法缠绕应用最为普遍，干法缠绕仅用于高性能、高精度的尖端技术领域。纤维缠绕成型流程如图 6.6 所示。

(5) 拉挤成型工艺 (Pultrusion Process)

拉挤成型是热固性复合材料成型方法之一。拉挤设备主要包括布纱装置、流态化床、加热模具、冷却模具、牵引机、控制系统、切割系统等几部分，一般用于生产杆、棒、管等型材，用织物增强时也可生产具有复杂截面的型材，产品的力学性能和表面质量都较好，适合大批量生产。拉挤成型流程如图 6.7。

(6) 树脂传递模塑成型 (Resin Transfer Molding)

树脂传递模塑成型简称 RTM，起始于 20 世纪 50 年代，是手糊成型工艺改进的一种闭模成型技术，可以生产出两面光的制品。在国外属于这一工艺范畴的还有树脂注射工艺 (Resin Injection) 和压力注射工艺 (Pressure Injection)。

RTM 的基本原理是将碳纤维增强材料铺放到闭模的模腔内，用压力将树脂胶液注入模腔，浸透玻纤增强材料，然后固化、脱模成型制品。

6.1.1.5 碳纤维预浸料 (Carbon Fiber Prepreg)

预浸料是将增强材料事先浸润树脂达到半固化的状态的一种复合材料。预

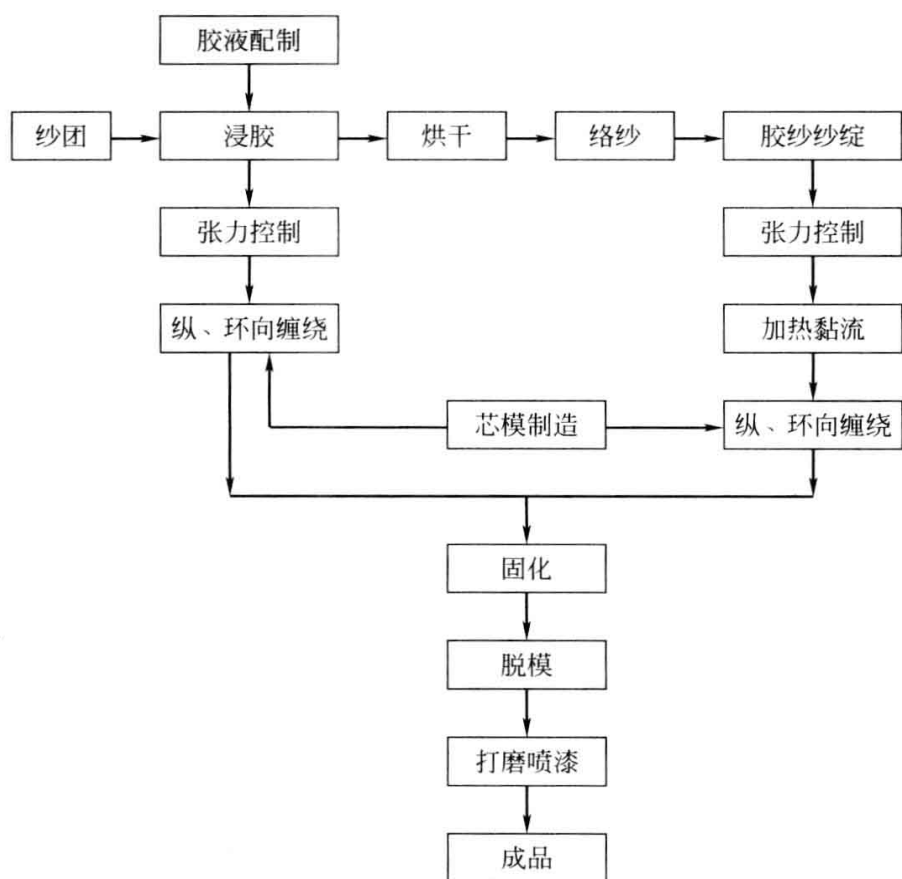


图 6.6 纤维缠绕成型流程图

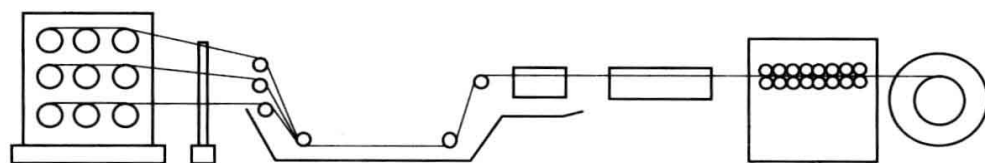


图 6.7 拉挤成型流程图

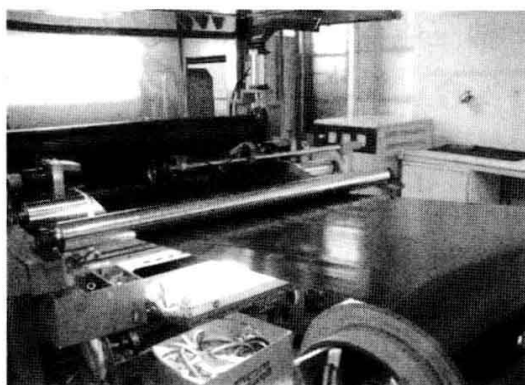


图 6.8 碳纤维预浸设备

浸设备如图 6.8 所示。碳纤维预浸料是用于制碳纤维复合材料的中间材料，是真空袋、模压、热压罐等成型工艺所采用的半成品。品种规格多，性能各异，主要指标有厚度、树脂含量、挥发物含量、树脂流动性和适用期等。按纤维排

布可分单向预浸料和织物预浸料；按树脂特性可分热固性和热塑性；按树脂量分吸胶型和零吸胶型；按制备方法分热熔法和溶液法。热固性碳纤维预浸料，需放置在一18℃下贮存。

6.1.2 碳/碳复合材料 (C/C)

6.1.2.1 概述

碳/碳复合材料 (Carbon/Carbon Composite Material, C/C) 是以碳纤维 (或石墨纤维) 为骨架，碳或石墨为基质而构成的复合材料，其组成元素只有一个，即碳元素。它除了具有块状石墨的很多性能外，在力学性能、抗热震性能和高压烧蚀性能上都优于块状石墨。其综合性能评价见表 6.22。C/C 复合材料在常温下的强度和弹性模量好，生产 C/C 复合材料环节少，可节省材料和制造费用，安全性和可靠性高。

表 6.22 C/C 复合材料的主要性能

增强方向	密度 /g·cm ⁻³	抗拉强度 /MPa		拉伸模量 /GPa		压缩强度 /MPa		压缩模量 /GPa		热膨胀系数 /×10 ⁻⁶ K ⁻¹			热导率 /W·(m·K) ⁻¹	
		25℃	1700℃	25℃	1700℃	25℃	1700℃	25℃	1700℃	25℃	1700℃	2700℃	25℃	1600℃
z	1.9	810	400	152	159	159	196	131	110	0	3	8	246	60
x-y	1.9	103	124	62	83	117	166	69	62	0	4	11	149	44

6.1.2.2 碳/碳复合材料制备工艺

C/C 复合材料通常选用短切纤维、长纤维缠绕、碳毡、碳布或定形织物、三向织物 (即按 x、y、z 轴三维编织体) 等作为骨架材料，同时采用化学气相沉积法和浸渍碳化法进行复合。前法用低分子碳氢化合物在较高的温度下反复进行沉积，由于沉积物容易在入口处堆积，造成瓶颈效应，所以密度应控制在 1.8g·cm⁻³ 以下。后者则利用可碳化物质 (如沥青)、热固性树脂或二者的混合物进行浸渍，再经压力下固化、碳化、石墨化处理等工序，反复进行，直到取得所需的密度 (可达 2.0g·cm⁻³)。上述二法也可交替进行。C/C 复合材料的制造工艺如图 6.9。

C/C 复合材料的基体碳和预成型体如下。

(1) 预成型体

预成型体是一个多孔体系，含有大量空隙。如三向 C/C 复合材料中常用的 2-2-3 结构的预成型体中的纤维含量仅有 40%，也就是说其中空隙就

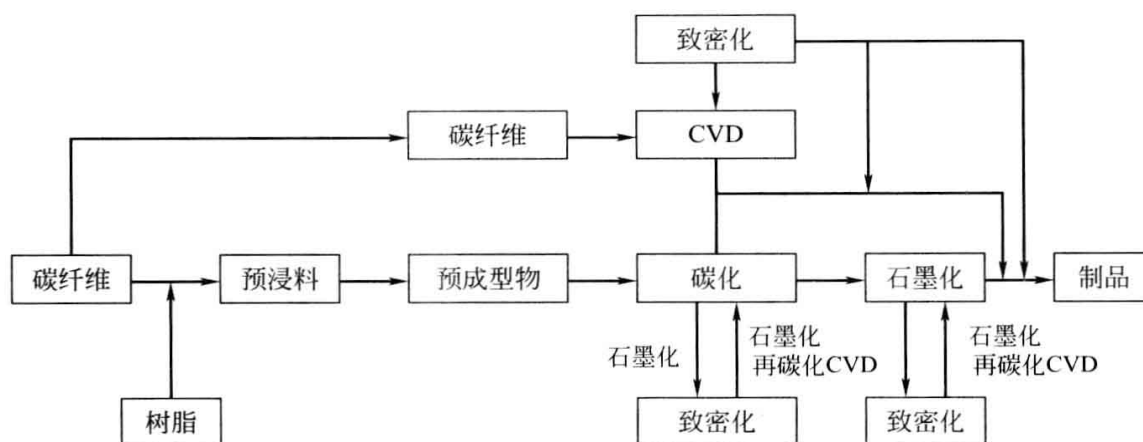


图 6.9 C/C 复合材料制备工艺流程

占 60%。

C/C 复合材料预成型体所用碳纤维、碳纤维织物或碳毡等的选择是根据复合材料所制成构件的使用要求来确定的，同时考虑到预成型体与基体碳的界面配合。如选择刹车片材料，一般多采用非连续的短纤维或碳毡为增强相；而一些受力构件则多采用连续纤维；在三维编织预成型体时，一般要求选择适于编织、便于紧实并能提供复合材料所需的物理和力学性能连续纤维。

用于制造 C/C 复合材料的预成型体可以分为以下几种类型，如表 6.23，可以根据不同的产品，选用不同的预成型体。

表 6.23 C/C 复合材料使用的各种预成型体

碳毡类		织物类	其他
块毡	异形毡	精编三向织物	纱缠绕锥形、圆筒形
整体碳毡	圆筒形整体碳毡	细编三向织物	带缠绕锥形、圆筒形
单向增强碳毡	锥形整体碳毡	多向、异形编织物	其他种类
三向增强碳毡	—	碳布叠层	—

(2) 基体碳

目前 C/C 复合材料所使用的基体碳主要通过化学气相沉淀（CVD）和液态浸渍碳化率高的高分子物质碳化来获得。其中典型的基体碳有热解碳（CVD 碳）和浸渍碳。前者是由烃类气体的气相沉积而成；后者是合成树脂或沥青经碳化和石墨化而得。通常复合材料要通过化学气相沉积或用液相浸渍碳化的方法来增密，一般 C/C 致密化工艺过程就是基体碳形成过程。

6.1.2.3 碳/碳复合材料的抗氧化性

C/C 复合材料在高于 450℃时就开始发生氧化。在高温下是否具有可靠的抗氧化性能对于 C/C 复合材料至关重要。目前有两种方式用来提高其抗氧化

能力：一是在 C/C 复合材料表面进行耐高温材料的涂层；二是在基体中预先包含氧化抑制剂。

6. 1. 2. 4 碳/碳复合材料的性能

(1) C/C 复合材料的化学和物理性能

C/C 复合材料与石墨一样具有化学稳定性，它与一般的酸、碱、盐溶液不起反应，不溶于有机溶剂，只与浓氧化性酸反应。C/C 复合材料常温下不发生氧化作用，开始氧化温度为 400℃，温度高于 600℃ 时即发生严重氧化。C/C 复合材料耐高温、热膨胀系数小、抗热冲击性能好，常压下加热到 3000℃ 时才开始升华。C/C 复合材料的体积、密度和气孔率随制造工艺的不同变化较大。

(2) C/C 复合材料的力学性能

C/C 复合材料的性能与碳纤维的品种、预制坯体的编制结构、基体的先驱体及制备工艺有关，而碳纤维束的选择和纤维织物的结构设计是制造 C/C 复合材料的基础，通过合理选择纤维种类和织物的编制参数，如纱束的排列取向、纱束间距、纱束体积含量等可以决定 C/C 复合材料的力学性能和热物理性能。C/C 复合材料的主要性能如表 6. 24。几类航空材料的比强度范围如表 6. 25。

表 6. 24 C/C 复合材料的力学性能

项 目	纤维方向	垂直纤维方向
拉伸强度/MPa	900	10
拉伸模量/GPa	450	7
压缩强度/MPa	250	—
层间剪切力/MPa	20	—

表 6. 25 几类航空材料的比强度比较

材料	RT 比强度/MPa	800℃ 比强度/MPa
陶瓷	50~75	40~55
超合金	125~150	5~40
重复使用 C/C	55~70	55~75
先进 C/C	105~120	105~120
高强度 C/C	155~170	155~170

6. 1. 2. 5 碳/碳复合材料的应用

当今，C/C 复合材料的研究与应用水平是四大类复合材料中仅次于树脂基复合材料，优先于其他类复合材料，目前，已全面走向工程应用阶段。多年来，美国、法国、英国、俄罗斯及乌克兰等工业发达国家研制开发了两向、三

向、四向、七向等多维 C/C 复合材料以及正交细编、细编穿刺、抗氧化、混杂和多功能等许多种 C/C 复合材料。从技术发展看，已经从最初的两向 C/C 复合材料发展为三向、四向等多维 C/C 复合材料；从单纯抗烧蚀、耐热材料发展成热结构材料；从单一功能材料发展成多功能材料。近年来，随着碳纤维原材料及生产制造成本的降低，C/C 复合材料的应用正在由航空航天领域逐渐进入工业领域。C/C 复合材料制造技术的提高及高科技产业的需求使它在工业领域的应用迅速发展。

国内外相关研究机构和公司已开发出 100 多种 C/C 复合材料，并研究了 40 多种 C/C 复合材料的应用。C/C 复合材料的具体性能取决于若干因素：纤维种类、纤维含量、纤维排列、基体材料、纤维层的构成、致密程度、热处理以及性能改良等。不同工艺，应用条件不同，因此，C/C 复合材料可被用于制造所期望的设计构件，现已制造出各种结构、尺度和厚度适用于相应条件的 C/C 复合材料构件，并已广泛应用于半导体工业、冶金、化工、原子能工业和生物工程等领域。其典型工业应用如下：①单晶硅生长炉热场部件；②高温结构材料；③C/C 材料板材和型材。

6.1.3 其他复合材料

随着碳纤维产业的不断发展，以碳纤维为增强体的复合材料也不断发展。除目前用量较大的碳纤维增强树脂基复合材料、C/C 复合材料以外，碳纤维增强金属基、碳纤维增强水泥基、碳纤维增强橡胶基等复合材料也得到了广泛的应用。它们的主要用途见表 6.26。本章节将主要介绍以下几种碳纤维增强复合材料。

表 6.26 几种碳纤维增强复合材料

种 类	用 途	相关产业
金属(CFRM)	高强度、高耐热结构材料	机械工程
水泥(CFRC)	建筑、土木材料	桥梁、建筑行业
橡胶(CFRR)	工业材料	汽车行业

6.1.3.1 碳纤维增强金属基复合材料

(1) 概况

碳纤维增强金属基复合材料（Carbon Fibre Reinforced Metal Matrix Composites）是目前机械工程中用量最大的一类材料。由于金属的高熔点、高硬度，使得高强度纤维增强后的金属基复合材料（MMC）的硬度、弹性模量都

比较高，因此，碳纤维增强金属基复合材料，主要应用在高温环境及对材料性能要求较高的场所。

(2) 种类

常用的基体金属材料有铝、铜、镁、镍和钛等合金。碳纤维是金属基复合材料中应用最广泛的增强材料，因此，碳纤维增强金属基复合材料主要有：碳纤维增强铝基复合材料，碳纤维增强铜基复合材料，碳纤维增强镁基复合材料，碳纤维增强镍、钛基复合材料。目前碳纤维增强铝、镁基复合材料的制备技术比较成熟，碳纤维增强铝、镁具有耐高温、耐热疲劳、耐紫外线和耐潮湿等性能，适合于在航空、航天领域中作飞机的结构材料。本节重点介绍前三种。

(3) 成型技术

金属基复合材料品种繁多，其制造方法也因基体和增强物的不同结构而有不同的制造方法。归纳起来可以分成以下三类：①固态法；②液态金属法；③熔池法纤维/基体复合丝。

(4) 应用

① 碳纤维增强铝基复合材料 铝及其合金都适于作金属基复合材料的基体，铝基复合材料的增强物可以是连续的纤维，也可以是短纤维，也可以是从球形到不规则形状的颗粒。目前碳纤维增强铝基复合材料应用最为广泛。碳增强体的加入在提高铝基复合材料强度和模量的同时，降低了塑性。大量研究表明：碳纤维增强的铝基复合材料较相应的铝-硅合金具有较高的强度，并随着碳纤维体积分数的增大，其强度和模量均有较大程度的提高，而塑性却降低。表 6.27 是碳纤维与其他增强体增强铝基复合材料的力学性能。其中以碳纤维增强的铝基复合材料的综合性能最佳。

表 6.27 不同铝基复合材料的力学性能

增强相/基体	增强相含量(体积分数)/%	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	伸长率/%
Al ₂ O ₃ /Al-1.5Mg	20	226	95	5.9
SiC/Al-4Cu	15	476	92	2.3
SiC/Zn101	20	375	101	1.64
CF/Al	26	387	112	5

碳纤维增强铝基复合材料的制备方法对材料的性能影响很大，其成本也取决于材料的制造工艺，因此研究和发展有效的制造工艺一直是碳纤维增强铝基复合材料的重要研究内容。

粉末冶金法是最早用来制造碳纤维增强铝基复合材料的方法，是一种比较

成熟的工艺方法。粉末冶金法制备碳粉颗粒增强铝基复合材料的工艺流程如图 6.10。

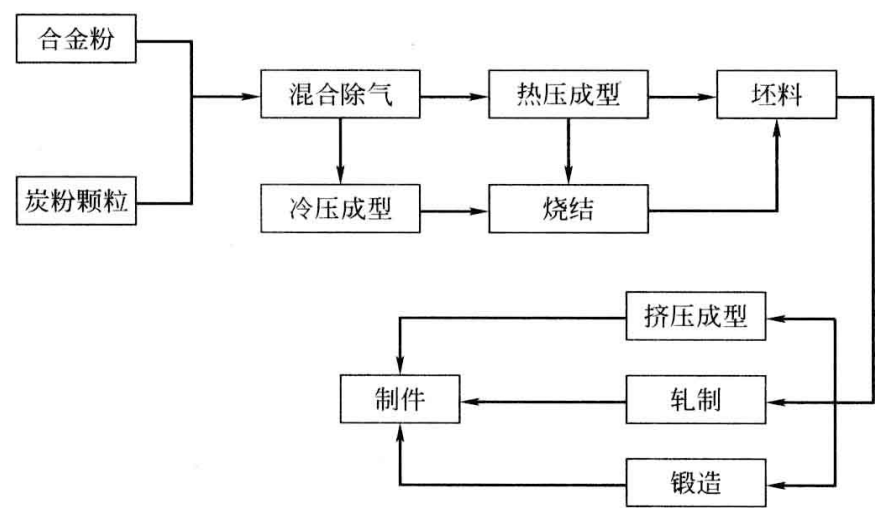


图 6.10 粉末冶金法制备碳粉颗粒增强铝基复合材料的工艺流程图

② 碳纤维增强铜基复合材料 碳纤维增强铜基复合材料作为一种新型功能材料，其性能不仅受到碳纤维增强体形状、体积分数等因素的影响，还与制备工艺密切相关。当前对其性能的研究主要集中在抗拉强度、弯曲强度、显微硬度、导热及摩擦磨损性能等方面，并取得了很多成果。碳纤维增强铜基复合材料的抗弯强度与表面处理工艺、烧结工艺及碳纤维的体积分数有关。

另外，从物理性能方面，在显微硬度的研究方面，复合材料的显微硬度值也与碳纤维长度有关：当碳纤维的体积分数低 10% 时，长度为 1mm 的铜基复合材料的显微硬度比长度为 1~2mm 的增强体复合材料的显微硬度高。

③ 镁基复合材料 (Carbon Fiber Reinforced Mg-matrix Composite) 镁基复合材料是以镁或镁合金为基体，以各种碳或石墨纤维增强的一种具有高比强度、高比模量和良好热稳定性的金属基复合材料。C/Mg 复合材料的制造工艺主要有扩散结合法、拉拔法、热轧法和铸造法等四种方法。在上述制造 C/Mg 复合材料的工艺中，扩散结合法、拉拔法、热轧法是对 LMI 复合丝进行二次加工的周相成型法，该法制造湿度低，制造工艺易于控制，但在高温停留时间长，界面反应程度较高；制造过程中需要很高压力，对纤维造成机械损伤；所需设备复杂，但其适于制造长尺寸的零部件。铸造法是将纤维无损伤地分开，达到在基体中均匀分布；可生产复杂形状的零件，可实现纤维分布的多向性。

目前，碳纤维增强镁基复合材料是航天领域理想的结构材料，用于人造卫星无线骨架、支撑架、反射镜和空间站构架等。

6.1.3.2 碳纤维增强水泥基复合材料 (Carbon Fiber Reinforced Cement Composites, 简称 CFRC)

将碳纤维加入到水泥基体中制成碳纤维增强水泥基复合材料也称纤维增强混凝土。在水泥基材料中掺入高强碳纤维是提高水泥复合材料抗裂、抗渗、抗剪强度和弹性模量,控制裂纹扩展,提高耐强碱性,增强变形能力的重要措施。此外,碳纤维还具有震动阻尼特性,可吸收震动波,使防地震能力和抗弯强度提高十几倍。更为可贵的是,碳纤维具有导电性,将其加入到水泥基体中,赋予水泥基体智能性,极大地扩大了混凝土的应用范围。CFRC 复合材料在承受负荷时表面不产生龟裂,其抗拉强度和抗弯强度、断裂韧性比不增强的高几倍,甚至十几倍,其冲击韧性也相当可观。短切碳纤维增强水泥所用碳纤维的长度一般为 3~6mm,抗拉强度范围在 0.5~0.8GPa。普通水泥的强度通常为 11.7MPa,若按重量掺入 15%的碳纤维,其强度可达到 245MPa;若掺入量为 20%时,强度可高达 548MPa。

在应用方面:将碳纤维长丝制成棒材,在新混凝土结构中替代钢筋或预应力钢筋,用于新建混凝土结构,主要用于海洋工程、大跨度桥梁及需电磁透过的工程结构,或将棒材用于结构加固,国外的工程实例已较多。

将碳纤维加工成束状或绳状,用于大跨度桥梁的拉索或大跨度空间结构的悬索、拉索等。

将碳纤维棒材与混凝土一起制成预制混凝土梁、板、屋架,或用纤维棒制作网架等,这些新结构具有质量轻、强度高和耐腐蚀等优点。

将短碳纤维或连续纤维应用于各种公路路面及桥梁路面工程,以提高公路的质量及耐久性,现已有许多工程实例。

将碳纤维、聚丙烯腈纤维做成不织物,用于结构加固补强,已有很多工程实例,其技术趋于成熟。

6.1.3.3 橡胶基复合材料

橡胶具有弹性高、减振性好、热导率低、绝缘等优点,但强度和弹性模量低,耐磨性差。为了改善橡胶制品的性能,可以用增强纤维或粒子与其复合制备碳纤维增强橡胶和粒子增强橡胶制品。碳纤维增强橡胶主要用于轮胎、皮带、橡胶管、橡胶布等。橡胶复合材料由碳纤维增强材料和韧性橡胶基体组成,与热固性和热塑性基复合材料相比,具有较大的变形范围、较高的承载能力和良好的疲劳性能。这种材料还有一个明显的特点,即在低应力作用下呈现低刚度性能,而且在高应力作用下具有相当高的强度和刚度。橡胶基复合材料的高韧性和高强度的特点是通过基体和纤维的配合来实现的。橡胶具有较大的

弹性以承受材料受力时产生的较大变形，增强材料使其在高应力作用下达到高强度、高刚度的效果。橡胶基复合材料的应用十分广泛，包括飞机和汽车轮胎、传送带、帐篷、降落伞、软管等，其最典型的应用是高端轮胎。

6.1.3.4 其他

碳纤维复合材料由于其优良的综合性能，特别是其性能的可设计性被广泛应用于航空航天、国防、交通、体育等领域，纳米碳纤维复合材料则是其中最具吸引力的部分，近年来发展很快，世界发达国家新材料发展的战略都把纳米碳纤维复合材料的发展放到重要的位置。研究方向主要包括纳米碳纤维复合材料、高温纳米碳纤维复合材料、纳米碳管功能复合材料等。

碳纤维复合材料在隐身材料、红外线传感器、碳素纤维加热领域也日益得到广泛的应用。

6.2 碳纤维复合材料的应用领域

近几年，碳纤维作为最重要的增强材料，发展十分迅速。随着碳纤维工业化生产技术的不断进步，高性能碳纤维及其复合材料的应用将愈加广泛，应用比例将日益加大，尤其在航天、航空、体育、休闲和工业领域。本节将重点介绍碳纤维复合材料在上述领域中的应用。

6.2.1 国内外碳纤维复合材料的整体需求

碳纤维复合材料的应用主要分为三大领域：航空航天、工业及体育用品。世界上碳纤维复合材料的应用领域见表 6.28。近几年需求预测量见表 6.29。

表 6.28 世界上碳纤维复合材料的应用领域

类 别		应 用 领 域
航空航天	飞机	主翼、尾翼、机体、方向舵、制动刹车盘、座椅、行李架等
	导弹、火箭	喷管、发动机罩、防热材料、仪器舱、导弹发射筒等
	宇宙飞行器	航天飞机机翼及刹车盘、卫星壳体结构材料等
体育用品	杆板类	钓鱼竿、高尔夫球杆、冰球棒、滑雪板等
	球拍类	网球拍、羽毛球拍、乒乓球拍等
	车艇类	自行车、赛车、赛艇、游艇、划艇、弓箭等
工业领域	能源	风力发电叶片、海上钻井平台、抽油杆及油气贮罐等
	建筑	建筑物结构补强材料、抗震结构材料及高层建筑物的绝热板等
	医疗	X 衍射仪床板、人造关节、人造韧带、医疗电极等
	汽车、火车	车轮、底盘、保险杠、高速列车车厢及制动器、集装箱等
	电子仪器	电视天线、电磁屏蔽材料、静电消除刷、电刷等
	机械	纺织机箭杆、密封填料、压力容器等

表 6.29 2004~2015 年世界 PAN 基碳纤维需求量及预测（折算成碳丝后） 单位：t

年份	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2015
需求	20000	21000	25000	27000	28000	34000	39000	46000	54000	82000

目前，国内碳纤维在航空航天、体育休闲和工业应用三大领域的用量比例是 4%、67%和 29%。其中，体育休闲占绝大多数，在航天航空及工业应用领域，其产品刚刚起步。

从今后几年发展情况看，最富有前景的应用领域是工业应用，如汽车，应用碳纤维复合材料可以减轻重量，节约能源，增加可靠性；风力发电是能源领域增长最快的，其叶片使用碳纤维量可观；用碳纤维加固、修复混凝土基础设施已经是一项新技术，市场前景十分广阔。“十二五”期间，我国航空航天、一般工业及体育休闲三大领域的消费量及增长率预测见图 6.11、图 6.12，工业各领域的消费用量及增长率见图 6.13、图 6.14。

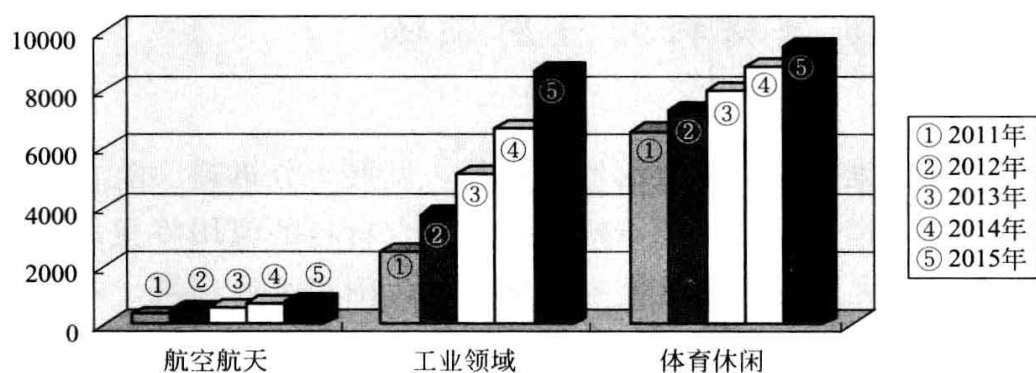


图 6.11 我国三大领域碳纤维消费量预测 单位：t

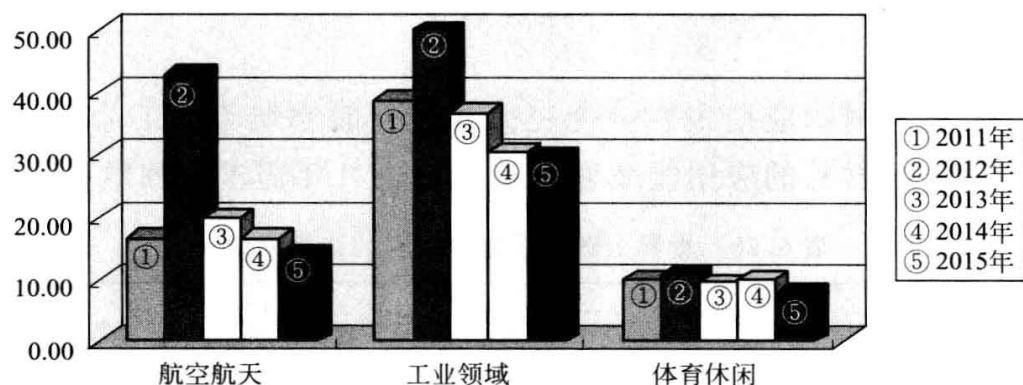


图 6.12 我国三大领域碳纤维消费增长率预测 单位：%

6.2.2 碳纤维复合材料在三大领域的应用

6.2.2.1 航空航天领域

航空航天领域是世界碳纤维的传统应用市场。其高比强度及高比模量、抗

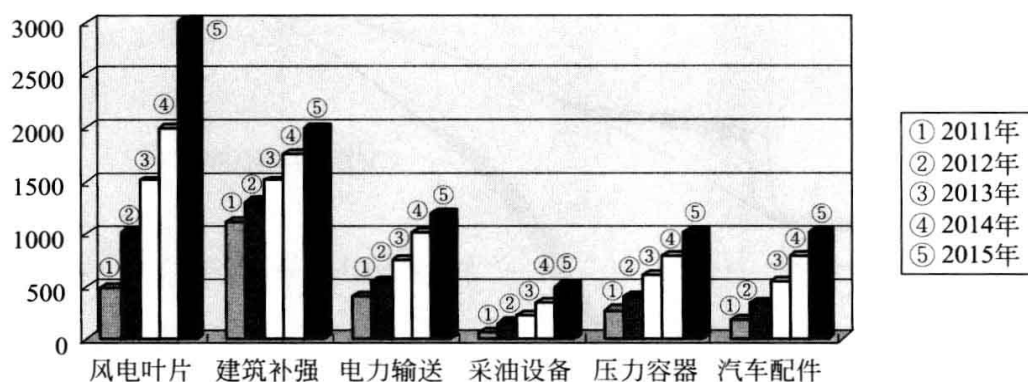


图 6.13 我国工业领域碳纤维消费量预测 单位：t

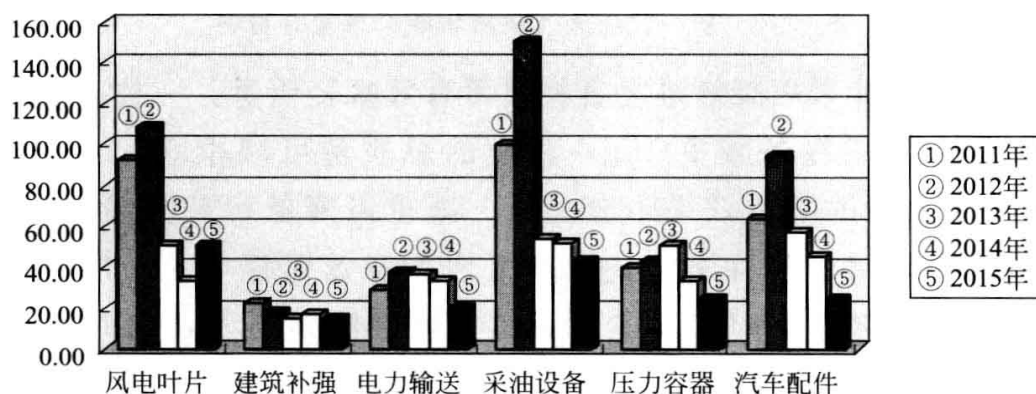


图 6.14 我国工业领域碳纤维消费增长率预测 单位：%

疲劳、密度小等特点而被用于制作飞机、导弹、卫星主承力构件和次承力构件。新型超大型客机——空中客车 A380 和波音 787 均大量使用环氧树脂浸渍碳纤维或碳纤维增强塑料（CFRP）作为主要的结构材料，碳纤维复合材料约占 A380 和波音 787 飞机结构材料中的 50%。

(1) 航天飞机

航天飞机所用碳纤维复合材料大致可分为两大类：一是 C/C 复合材料，用于耐烧蚀材料 and 高温结构材料，如航天飞机鼻锥和翼尖，采用 C/C 复合材料制成的鼻锥和翼尖，在上千度的热环境中，只烧蚀，不热熔；二是碳纤维增强树脂基复合材料，用来制造舱门、机械臂和压力容器等。

采用碳纤维复合材料制造航天飞机轨道器可实现自身减重的目的。航天飞机依靠运载火箭进行升空，减重可降低运载火箭的推力，或携带更多的货物。舱门采用 CFRP 制造，比用铝合金制造可减重 25%，仅单个舱门的轻量化可节约数亿美元，减重的经济效益十分显著。它的仿生机机械臂是装卸货物的主要工具，它由 CFRP 制造，自重仅为 408kg；在太空失重条件下，可抓起 29t 重的货物。新一代航天飞机所用耐热材料如图 6.15 所示。

(2) 火箭与导弹

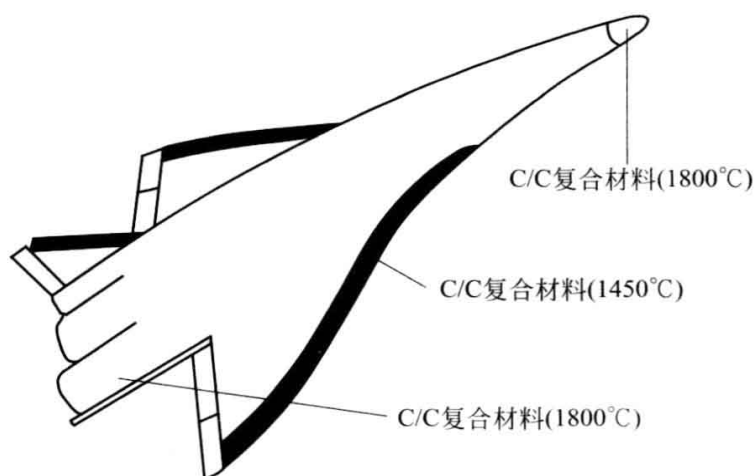


图 6.15 新一代航天飞机所用碳纤维复合材料

火箭与洲际导弹采用碳纤维复合材料可有效减轻质量。一枚三级火箭，第一级、第二级和第三级各减重 1kg，相应的总质量可减重 5kg，8kg 和 30~100kg。第三级火箭的减重效果十分显著。减重可降低运载火箭的发射功率，或增加有效载荷。对于导弹来说，减重可增加有效射程，或携带更重的战斗部。尤其是洲际导弹（ICBM），机动灵活，可在陆地行驶，随时可以反击敌方。洲际导弹的弹道在穿越稠密的大气层时，弹头要经过苛刻的热环境。采用 C/C 材料，使鼻锥在穿越大气层时，C/C 复合材料氧化、分解、汽化和升华，带走大量热能，同时生成的碳化层起到隔热功能，阻止热量向内部扩散。美国核武器战略导弹的鼻锥和发动机喷管的喉衬均采用碳纤维三向 C/C 复合材料，如法国阿里安娜 V 型导弹（图 6.16）。

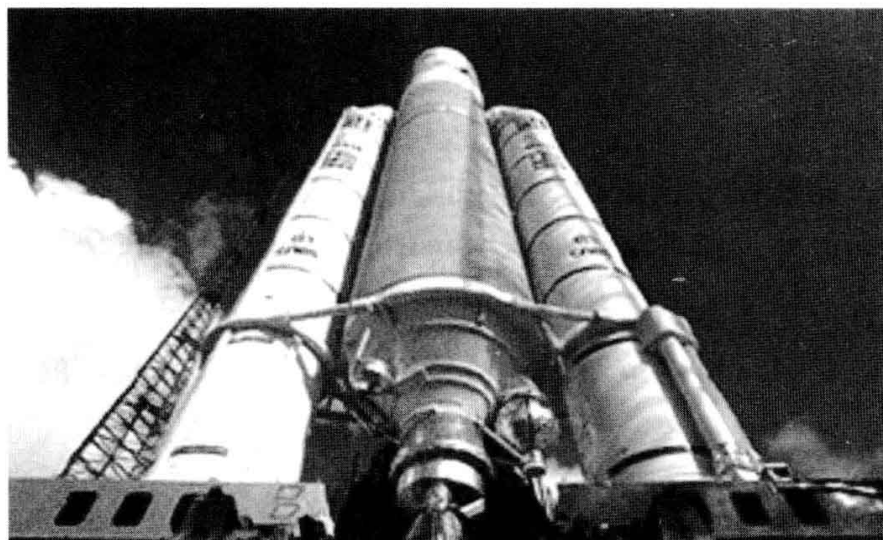


图 6.16 法国阿里安娜 V 型导弹

（3）宇宙探测器

由于碳纤维材料制成的宇宙飞船可适应宇宙太空环境。美国“海盗”号飞

船的高增益天线采用碳纤维复合材料的铝蜂窝结构，直径 1.47m，质量不足 5kg，不仅满足无线电信号高增益的要求，同时可满足在高真空、强辐射和温度交变的环境中能正常工作的要求。

我国发射的“神舟飞船”也大量采用碳纤维复合材料，使飞船减重 20%。月球探测卫星“嫦娥一号”上的卫星空间桁架结构、太阳能电池板均采用碳纤维三向编织复合材料。

人造卫星大量采用以碳纤维复合材料为主体的先进复合材料。复合材料在卫星上主要用于三方面：一是卫星结构材料，材料应具备轻、高比强度、高比模量、热可控和低热应变；二是太阳能电池板，要求高刚性、高强度和轻量化；三是天线反射器，要求质轻、低热应变和电性能。CFRP 可满足上述特性要求。如图 6.17 所示人造卫星与宇宙探测器。

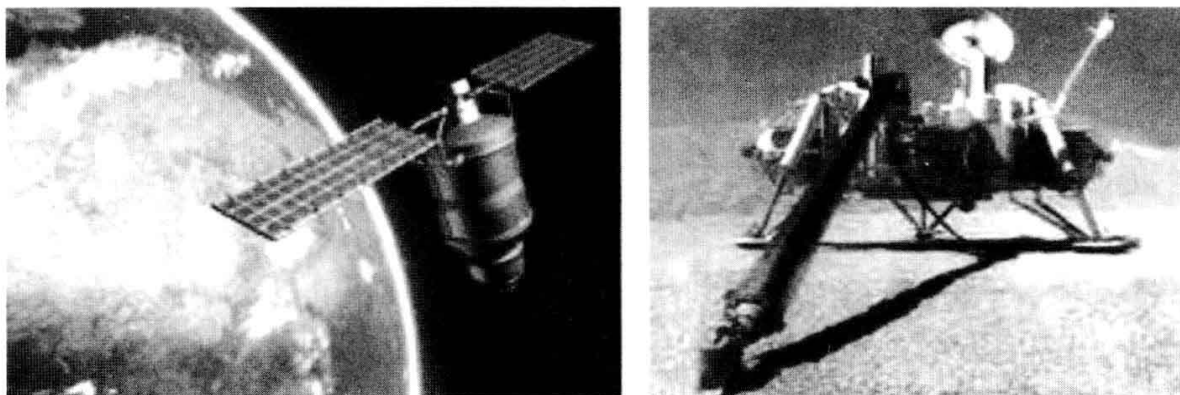


图 6.17 人造卫星、宇宙探测器

(4) 战略武器

碳纤维复合材料已成为生产武器装备的重要材料。在战斗机和直升机上，碳纤维复合材料应用于战机主结构、次结构件和战机特殊部位的特种功能部件。国外将碳纤维/环氧和碳纤维/双马复合材料应用在战机机身、主翼、垂尾翼、平尾翼及蒙皮等部位，起到了明显的减重作用，大大提高了抗疲劳、耐腐蚀等性能。数据显示，采用复合材料结构的前机身段，金属结构减轻质量 31.5%，减少零件 61.5%，减少紧固件 61.3%，复合材料垂直安定面可减轻质量 32.24%。未来以 F-22（图 6.18）为目标的背景机复合材料用量比例需求为 35% 左右，其中碳纤维复合材料将成为主体材料。国外一些轻型飞机和无人驾驶飞机已实现了结构的复合材料化。目前主要使用的复合材料是 T300 级和 T700 级小丝束碳纤维增强的复合材料。

2008 年，我国洪都集团开始进行复合材料的应用研究。经过一年多的努力，“猎鹰”高教机 05 架首次装机试飞，该机的部分构件采用碳纤维复合材

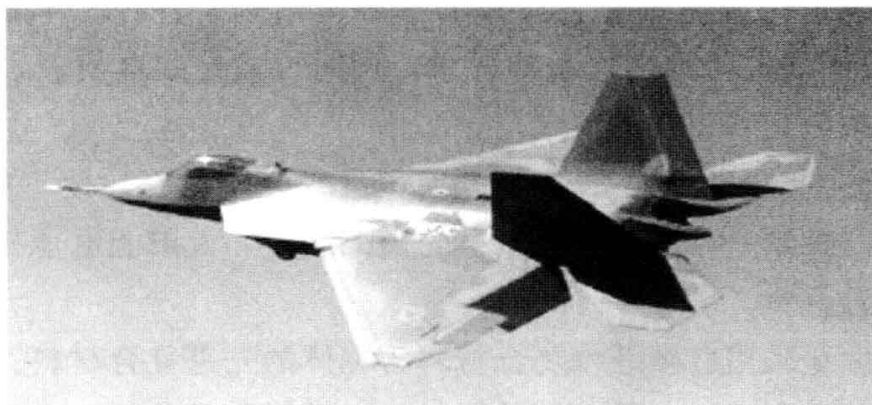


图 6.18 美国 F-22 军用飞机

料。即将装机的猎鹰 06 架高教机机头罩、方向舵等部件也采用碳纤维复合材料。2010 年我国碳纤维隐形战机“黑丝带”试飞成功，该机的 36% 由碳纤维复合材料制成，实现了耐热、消音、减轻机体重量、提高机体强度的目的。面对美、俄对国际战机的垄断局面，我国四代战机的试飞成功向世界宣告：中国正在缩短与国际强国的差距。

(5) 航空飞机

在保证飞行安全飞行的前提下，飞机自重越轻，飞机飞得越快、航程越远、载重越大。飞机质量的分布如图 6.19 所示。如果飞机负载状态下总质量为 100%，飞机自重约占 50%；其中，飞机结构重量约占自重的 30% 左右。如果结构质量减轻 1kg，总质量减轻 2~5kg，增加因子为 2~5。这就是飞机大量采用轻质碳纤维复合材料的原因之一。此外，飞行愈快，表面温度愈高，要求材料具有良好的耐热性。对于大型民航客机波音 767 或空中客车 A320，表面温度约在 90℃；对于战斗机，飞行速度快，表面温度在 100℃ 以上；对于轨道飞行器，表面温度达到数百摄氏度。超音速客机所用材料与表面温度的关系见图 6.20。由图 6.20 可以看出，客机机头温度高达 189℃。

据预测，未来几年航空器中碳纤维复合材料的使用量将以年均 12% 的速度继续增长。近年，由于飞机乘客的不断增加，促进了空中客车项目的飞速发展，CFRP 在新型客机上的应用比例会越来越多。CFRP 占机体质量的已由 A300 的 4.5% 增加到 A380 的 50%，波音 787 上复合材料的用量达 50% 以上，最新问世的 A350 超宽客机上的轻质结构材料所占的比例达 60% 以上。

与传统的材料相比，使用复合材料会使飞机更为强固和轻巧，可以提高燃油效率，使油耗和排放大大减少，飞机的运营经济性和耐用性提高的同时，减少了温室气体的排放。采用 CFRP 后，A380 的百公里油耗每人约 3L，而 A350 的油耗每人 2.5L，波音 787 在长途飞行时飞机的燃油效率可提

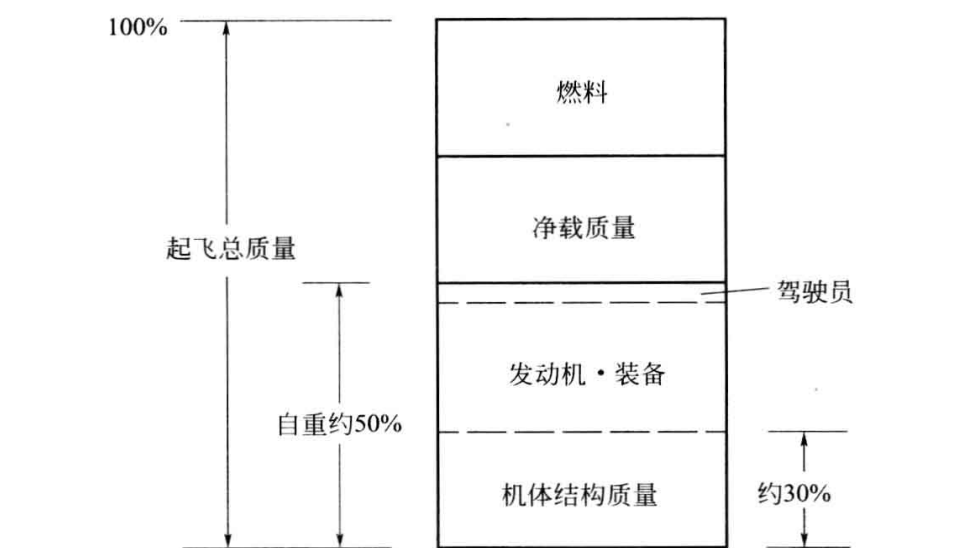


图 6.19 飞机质量的分布

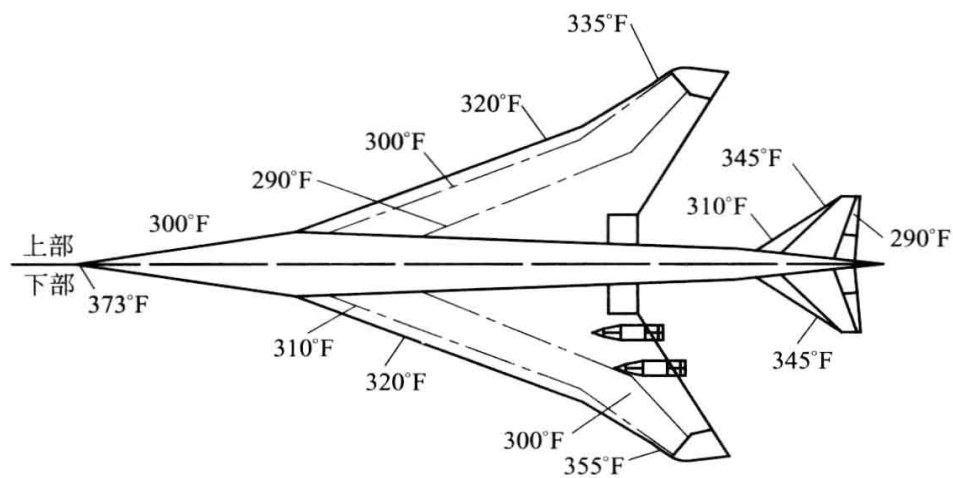


图 6.20 超音速客机所用材料与表面温度的关系

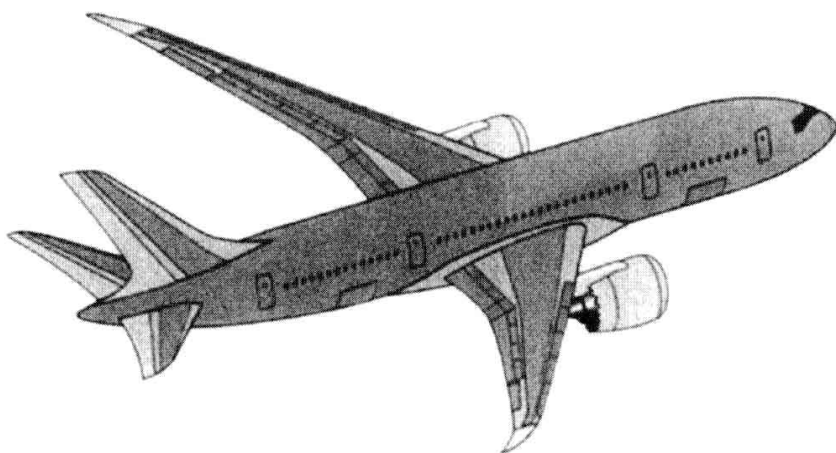
$$t/^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (t/^{\circ}\text{F} - 32), \text{ 下同}$$



图 6.21 CFRP 在大型民机 A380 上的应用

高 20%。

CFRP 在超大型远程宽体客机 A380 上的应用主要是中央翼盒、机翼前缘、水平尾翼、外翼、机身上壁板等。CFRP 在客机 A380 上的应用如图 6.21。A380 是第一个将复合材料用于中央翼盒的大型民机，该翼盒 $8\text{m} \times 7\text{m} \times 2.4\text{m}$ ，重量 8.8t，采用复合材料用量 5.3t，减重 1.5t，板厚达 45mm，开创了将复合材料应用于中央翼盒的先例。CFRP 在 787 上主要应用部位：机翼、机身、垂尾、平尾、地板梁及部分舱门、整流罩等，是世界上第一个采用复合材料制作机翼和机身的大型商用客机，其应用远远超过 777 和 A380，被公认为复合材料发展史上的重要的里程碑。CFRP 在客机 787 上的应用如图 6.22。



波音 787 机身复合材料

碳纤维铺层

图 6.22 CFRP 在大型民机 787 上的应用

(6) 碳纤维复合材料刹车片

传统的汽车的刹车片是以石棉浸渍酚醛树脂制成，但石棉类刹车片在强度、模量、磨损、热导率等几方面的局限性以及石棉纤维的粉尘污染、刹车时产生的强大噪声污染使其不能满足汽车行业的飞速发展及环保的要求。由于汽车鼓式制动器的最高工作温度为 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ ，汽车盘式制动器的最高工作温度为 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ ，铁路制动器的最高工作温度为 800°C ，飞机制动器的最高工作温度为 1400°C 。因此，石棉/酚醛树脂刹车片只能用于鼓式刹车片上，不能用于汽车盘式制动器、铁路及飞机制动器上。图 6.23 为 C/C 复合材料刹车片。

钢制刹车片在常温下拉伸强度为 600MPa，而在 1000°C 时，拉伸强度大幅度降为 14MPa。而 C/C 复合材料制动器不仅不下降，反而显著提高。C/C 复合材料制动器的使用温度高达 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ ，而钢制制动器仅为 900°C 。这一特性对于急刹车来说，C/C 复合材料制动器的优势是显而易见的。

采用 C/C 复合材料刹车片除具有耐热性能外，还具有较强的耐磨性。碳盘在每次着陆将磨损 $1 \sim 5\mu\text{m}$ ，每个刹车盘可使用 $3000 \sim 5000$ 个飞降，而钢盘



图 6.23 C/C 复合材料刹车片

将磨损 0.05mm，因此 C/C 复合材料刹车片的使用寿命将比钢盘长 5~7 倍。

据估算，波音 747-400 型飞机有 16 个机轮，如若将金属刹车盘换成 C/C 刹车盘，可减重 818kg。飞机每千克质量每年油耗 1.5t，则波音飞机年可节约航空汽油 1300t。对于 10 个机轮的麦道-11 飞机，可减重 500kg，年可节约 750t 汽油。

正是由于 C/C 复合材料刹车片的优异性能，使其市场前景广阔。随着科技与城市建设的共同进步，以 C/C 复合材料制成的新一代刹车片将逐步取代传统的刹车片。世界上飞机刹车盘每年有 8 亿美元的市场，C/C 复合材料约占 60%。在我国，民航客机 300 多架，每年要刹车盘 25000~30000 个，约合 100t C/C 复合材料，总价值（5~6）亿元人民币。但目前国产 C/C 刹车盘仅占 10% 左右，市场潜力很大。

我国碳纤维复合材料在航空领域上的应用已有一定的基础。中国工程院院士、中国复合材料学会理事长杜善义曾提出：大飞机的安全性、经济性、舒适性和环保性要远高于小客机。在我国大飞机项目上，碳纤维复合材料的应用比例至少要占 25%。他认为，复合材料的意义不仅体现在大飞机项目，而是通过复合材料在航空领域的应用，推动其在其他领域上应用水平的全面提高。

6.2.2.2 工业领域

除了传统的航空航天领域外，碳纤维在工业上的应用技术发展很快。由于碳纤维复合材料刚度强、抗弯能力突出等特点使其在风力发电这一应用领域上大显身手，可将资源丰富、无污染的风能为人们所用；利用碳纤维复合材料轻质、高强等特点使其在汽车工业上显著提高汽车的整体性能并节省燃油。在倡导低碳经济的今天，采用碳纤维作为工业新材料，对于节能、降耗、减排意义日渐凸显。碳纤维材料还可在超低温（-180℃）、超高温（3000~3500℃）及

强腐蚀环境下依然保持自我，使一些材料在急冷急热及高强腐蚀等极端环境下正常使用成为可能。碳纤维复合材料在工业方面的用途如表 6. 30。

表 6. 30 碳纤维及其复合材料在工业方面的用途

应用领域	利用特性	所用碳纤维中间材料
医用器材	高比强、高比模、X 射线透过性好、生物相容性好	预浸料, 织物
新能源	高比强、高比模、线膨胀系数小、耐腐蚀、导电减振	12K、18K、24K、预浸料碳粉
土木建筑	高比强、高比模、耐腐蚀、导电、加工性好	12K、24K 碳布、短切纤维、碳粉
汽车与火车	高比强、高比模、减振吸能、耐疲劳、耐腐蚀、耐磨损	立体织物 3K、6K、12K 碳布 短切纤维、碳粉、预浸料
电子电气及仪器	高比强、高比模、线膨胀系数小、电池屏蔽性好、减振	碳布
机械	高比强、高比模、尺寸稳定、耐腐蚀、耐磨损、导热	短切纤维增强树脂料预浸料、层压板
其他	耐蚀性好、耐候性好、导电性好	

(1) 碳纤维连续抽油杆

有杆泵抽油是当前国内外应用最广泛的机器采油技术。当前，世界上采油井总数的 90% 是机械采油，其中有杆泵抽油又占 85% 左右，约 75% 的石油是靠杆抽出来的。机械泵采油系统的关键部件之一是抽油杆。由于钢制抽油杆在柔性、耐腐蚀及重量与强度等方面的不足，使其不能适应超深井高、腐蚀井采油的需要，碳纤维连续抽油杆抗疲劳性能好， 10^7 次疲劳试验后，剩余强度为 90%，而钢制抽油杆的剩余强度仅为 30%~40%，因此，采用碳纤维连续抽油杆大大延长了油杆的使用寿命。而且碳纤维连续抽油杆柔韧性好，最小曲率半径为 300mm，杆的连续长度可达千米以上，整个抽油杆只有上、下两个接头，降低了断脱的概率，有利于机械化作业。由吉林石化公司研制的矩形截面抽油杆结构如图 6. 24。

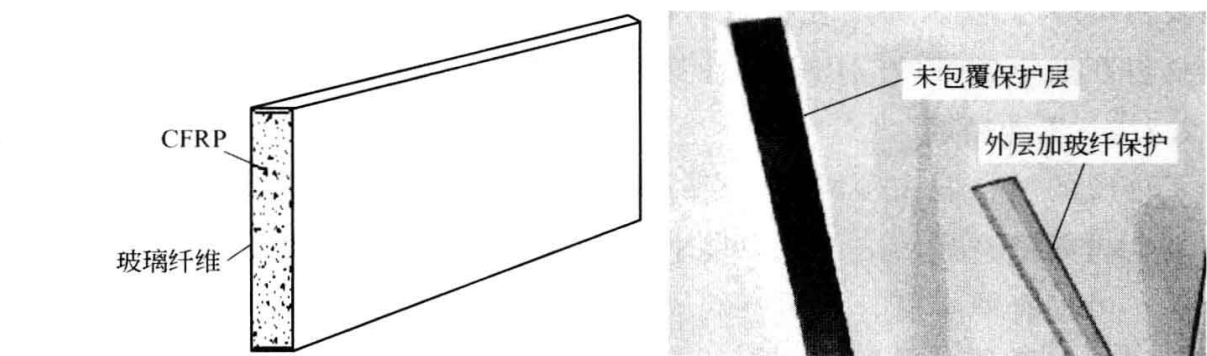


图 6. 24 碳纤维连续抽油杆

为了解决碳纤维抽油杆连续作业问题，吉林石化公司除合作设计专用自锁

接头和安全保险装置外，还开发了新型作业车、矿场计算机软件，以及与工业化生产现场作业配套的相关技术。而且碳纤维连续油管作业车同时兼顾连续油管升井、下井功能，实现了采油领域一体化作业。如图 6.25 所示为吉林石化公司合作开发设计的碳纤维连续油管作业车。

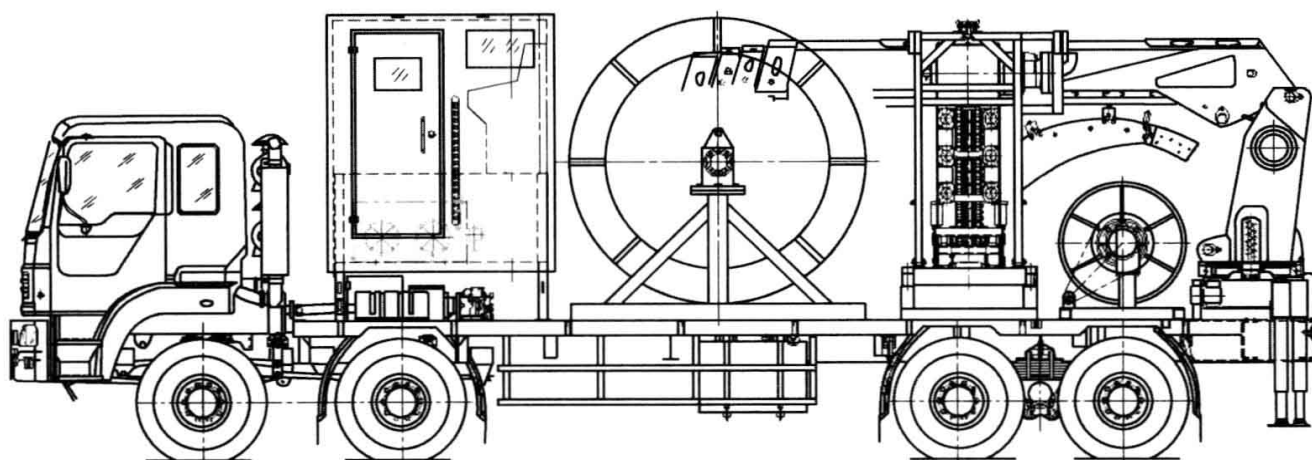


图 6.25 碳纤维连续油管作业车

目前，该碳纤维连续抽油杆将相继在新疆油田深井或超深井中下井采油，必将产生良好的经济效益，特别是节能效果明显。

(2) 碳纤维风力发电叶片

煤炭、石油、核能、水力、太阳能、风能为人类活动的六大能源。风能的优点是资源丰富，无污染，发电成本低廉，已成为人类开发新能源的重要领域。风能作为一种清洁的可再生能源而逐渐被人们重视，开发和利用风能资源不仅可以为 21 世纪寻找新的替代能源，而且有利于环境保护。预计未来 5 年，风能发电的市场需求将以每年 20%~35% 的速度增长，在工业各领域中用量最大。

风力发电机的发电效率与风力发电叶片的长度、面积及材质有着密切的关系。叶片材料越轻、强度和刚度越高，叶片抵御载荷的能力就越强，叶片就可以做得越大，它的捕风能力也就越强。图 6.26 为 CFRP 风力发电机叶片。

传统的风力发电叶片多使用玻璃纤维增强材料 (GFRP) 制造，由于受刚度所限，难于制成长叶片。1980 年以前，风力叶片平均长 5m 左右，经过 10 年的发展，叶片的长度已达到 35m。随着单机功率的增大，要求叶片长度不断增加。根据国外有关资料报道，当风力机超过 3MW、叶片长度超过 40m 时，玻璃纤维复合材料性能已经趋于极限，因此，轻质高强、耐久性好的复合材料成为目前大型风力发电叶片的首选材料。

由于 CFRP 叶片刚度是 GFRP 叶片的 2~3 倍，因此，采用 CFRP 制作的

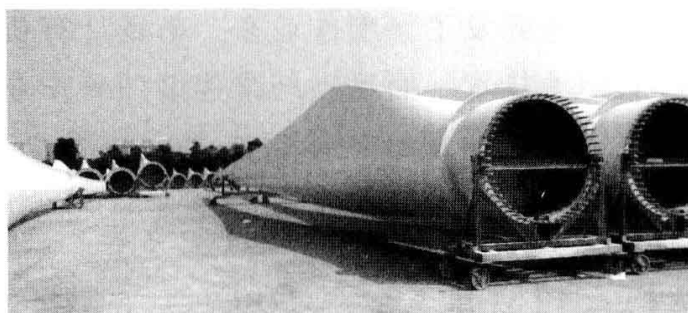


图 6.26 CFRP 风力发电机叶片

风力发电机叶片已超过 40m。VESTA 的 SV-90 型风力发电机叶片长 44m，德国的 Nordex Rotor 开发的风力叶片长度达 56m，丹麦的 LM 公司研制出了 61.5m 长的玻璃纤维/碳纤维混杂复合材料叶片，单片叶片的重量接近 18t，成为世界上最大的复合材料叶片“巨人”。

目前国内实力强、潜力大的风电叶片制造企业主要有：LM，Vestas，Gamesa 等为代表的外资企业和以保定惠腾、中复连众、中材科技、天津东汽、国电、上海玻璃钢院等为代表的内资企业。截至 2009 年年底，我国境内的风电机组叶片厂商超过了 60 家。国内外风电叶片生产商应用碳纤维的情况见表 6.31。

表 6.31 风电叶片产品中碳纤维的应用情况

企业名称	主要叶型产品			
	单机容量/MW	叶片长度/m	重量/t	材质
LM Glassfiber	5	61.5	17.74	碳纤维
Nordex Rotor	5	56	—	碳纤维
Vestas Wind	3	44	—	碳纤维
Gamesa	2	44	5.8	碳纤维
中复联众	—	39	7.3	玻璃钢
	2	39.2	5.8	碳纤维
	—	37.5	5.8	玻璃钢

我国加快风力发电发展速度的同时，也为国内大型复合材料叶片的开发提供了一个不可多得的发展机遇。面临着巨大的市场需求和强劲的国际竞争，我国发展大型复合材料叶片的机遇与挑战共存。

(3) 压缩天然气罐

汽车排放的尾气是当今社会的一大公害。天然气中的 90% 以上的成分是甲烷，甲烷属于清洁能源。用天然气取代传统的燃油后，汽车尾气排放的 CO_2 及 SO_x 、 NO_x 量大大降低，有利于抑制温室效应。因此将汽车用的燃油改为天然气将是今后减少汽车尾气排放的重要措施。

天然气依靠压缩罐解决其贮存问题。对于压缩罐，其技术特点是：轻质、

安全。压缩罐的材质有钢材、轻合金、玻璃钢和碳纤维复合材料。钢制气瓶的容积质量系数为 $0.3 \sim 0.5 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，GFRP 为 $0.6 \sim 0.8 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，CFRP 为 $1.1 \sim 1.4 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即采用 CFRP 制成的压缩罐质量最轻。随着碳纤维市场价格的下降，CFRP 天然气贮罐的性价比优势越来越明显。

制造天然气压缩罐的碳纤维一般采用高强中模、细直径碳纤维，拉伸强度在 $4.5 \sim 5.5 \text{ GPa}$ ，拉伸模量在 $305 \sim 420 \text{ GPa}$ ，单丝直径在 $5.0 \sim 5.3 \mu\text{m}$ 范围内，满足压缩罐的高压、刚性和压缩强度、层间剪切强度等技术要求。

众所周知，压缩天然气瓶已在汽车上大量使用，而最近伊纤维公司开发了燃料电池汽车所需的 CFRP 高压氢气瓶，内胆采用铬钼不锈钢，实现了高强度和低成本的目的，并取得了高压气保安协会的认定。该公司现每年生产 85 万个高压气体容器，是世界上最大的生产厂家，同时已累积生产 15 万个汽车用的压缩天然气瓶。这次所开发的压缩氢气瓶因选用 CrMo 钢内胆，提高了耐氢气、发脆特性，可耐超过 11250 次高压充填氢气，与采用铝合金胆相比，抗拉伸强度提高 3 倍。由于容器壁薄了，其质量与铝制品同级，而成本低 50% 以上。汽车用天然气瓶如图 6.27。另外，东邦 Tenax 的 CF 已用于吸氧器制品上，如图 6.28。



图 6.27 汽车用天然气瓶



图 6.28 碳纤维复合材料氧气瓶

(4) 汽车工业

目前碳纤维材料在民用量产汽车、尤其是中档汽车上的应用也十分广泛。

在巴黎 2010 JEC 复合材料展览会上，可以看到，复合材料在汽车上得到广泛应用。汽车用碳纤维复合材料按功能可分为结构件、装饰件和功能件；按部位可分为车身、底盘和座舱等，可具体细化为翼子板、车顶板、底盘、行李箱板、门内板、轮毂、引擎罩、避震弹簧、传动轴结构加强和耐热件等，可谓琳琅满目、品种繁多，如图 6. 29。



图 6. 29 碳纤维复合材料在汽车上的应用

因此，碳纤维材料在汽车领域的应用越来越多，也越来越广泛，相信在不久的将来，汽车排放越来越“低碳”，而汽车本身则会越来越“高碳”。

① 汽车车身 随着大丝束碳纤维价格的进一步降低和全球对环保要求的不断提高，CFRP 在汽车工业上的应用比例将会越来越高，已从只用于汽车内外装饰材料拓宽到汽车车身、传动轴及底盘等。梅赛德斯-奔驰新推出的 SLR 迈凯轮超级跑车的车身和乘坐舱几乎全部采用 CFRP，车速达到 $334\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ ，如图 6. 30 所示。同时由于 CFRP 的有效吸收碰撞能量的能力是钢或铝的 4~5 倍，使乘员得到最大限度的安全保障。目前，世界正在研发用于低成本碳纤维材料，成本与钢铁汽车相当的“碳纤维汽车”有望在 2015 年前后实现商品化。

汽车工业大量采用新材料使其轻量化，可显著提高汽车的整体性能并节省燃油。降低汽车的耗油技术主要有两个方面：一是减少行驶阻力；二是提高机械效率。而减少行驶阻力最有效的措施是减轻车的质量；提高机械效率的主要措施是改善发动机的有效功率。试验表明，用碳纤维复合结构材料取代钢体本身，可减少 30% 以上的车身自重，从而提高 30% 的燃油效率。至今，没有任

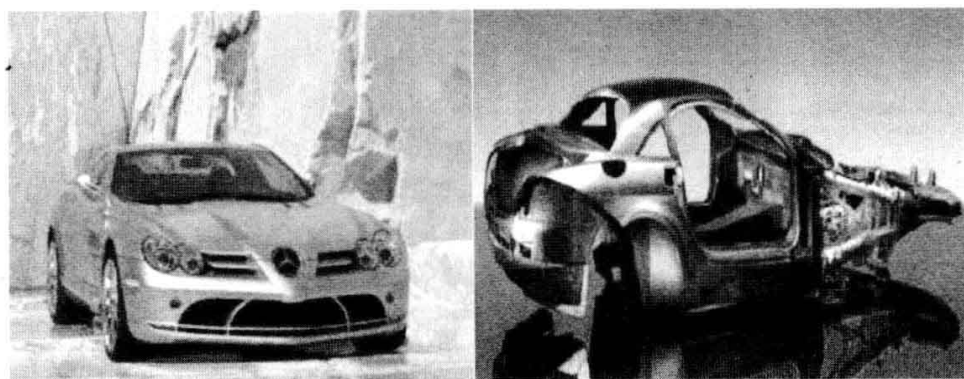


图 6.30 奔驰 SLR McLaren 的碳纤维车体

何一项技术能像 CFRP 一样如此迅速帮助汽车制造商达到他们产品减重的目的。CFRP 在有效减重、优化外形、降低腐蚀及凹陷、改善噪声及振动阻尼、在高速撞击下保护乘员安全等众多方面可谓无与伦比。虽然目前只用于豪华轿车车型，但预计未来将会在大众车型中推广。CFRP 制造汽车部件的减重效果见图 6.31。

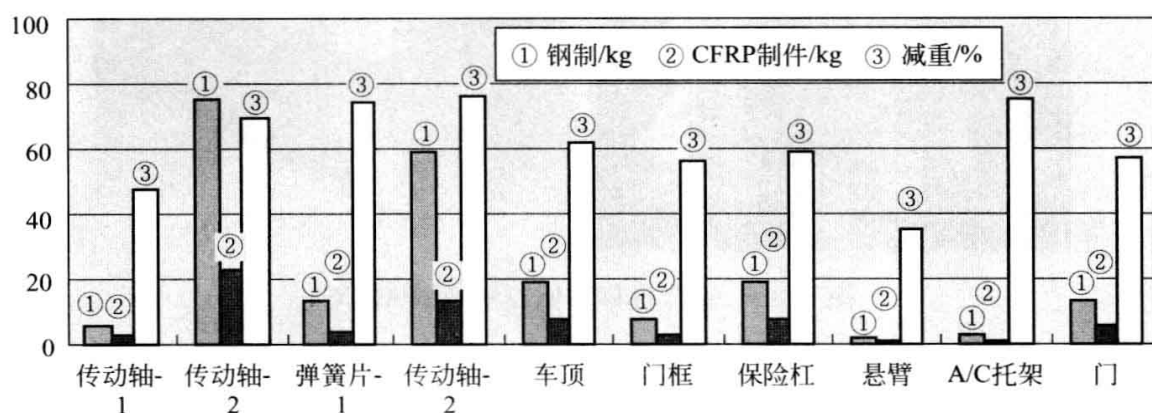


图 6.31 CFRP 制造汽车部件的减重效果见图

1—小汽车；2—载重汽车

② 汽车轮毂 德国轮毂制造专家 Wheel Sandmore 推出的“Megalight-Forged-Series”轮毂系列：采取 2 片式设计，外环为碳纤维材质打造、内毂为轻量化的合金，搭配不锈钢制的螺丝，较一般同尺码可减轻重量 40% 左右。如图 6.32。

(5) 碳纤维复合材料电缆芯

伴随着电能需求的不断提升以及传统的电线易出现受高温而变松、被积雪压断等问题，采用碳纤维复合材料作为电缆的加强芯便应运而生，它不仅可以解决上述问题，同时可以加大铁塔之间的墩距。中国、北美、南美等地区使用碳纤维增强材料电缆芯的需求量在不断扩大。

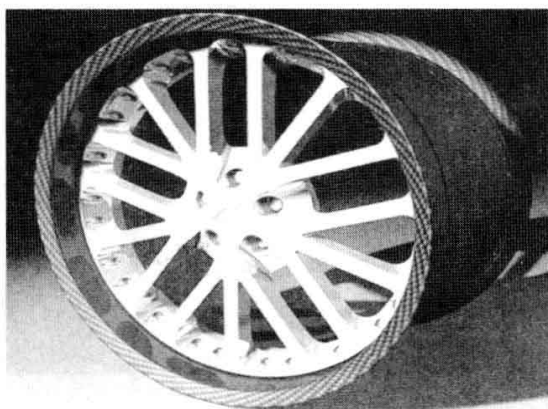


图 6.32 碳纤维复合材料汽车轮毂

碳纤维和玻璃纤维复合芯铝绞电缆（ACCC）及传统钢芯铝绞电缆（ACSR）的截面见图 6.33。从图中可以看出，为提高芯棒与导电铝层之间的绝缘性，可加入保护涂层或绝缘膜，以消除通电后两者之间的电位差。

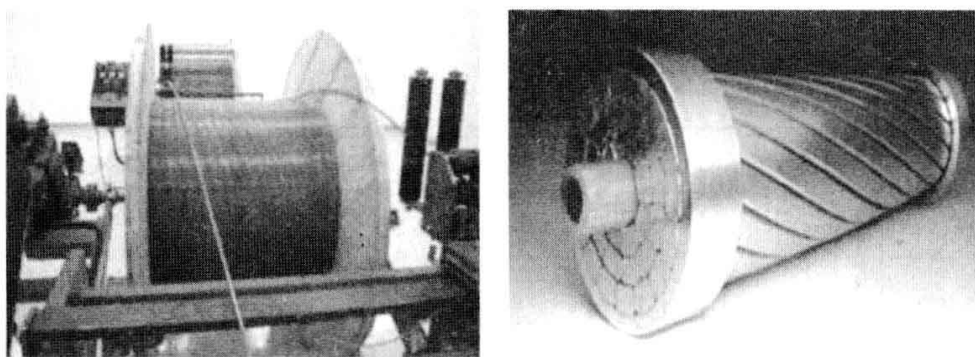


图 6.33 复合材料芯铝绞电缆（ACCC）

碳纤维复合芯电缆具有以下优点。

① 重量轻。碳纤维复合芯的密度是钢密度的 $1/4$ 。因此，架空电缆的杆塔跨距可增长，减少塔杆数约为 16% ，同时减少占地面积。

② 强度高，破断力大。ACCC 拉伸强度是普通钢丝的 1197 倍，是高强度钢的 117 倍，破断力可提高 30% 。同时，由于 ACCC 强度高，使铝绞线几乎不受拉力，可提高其使用寿命。

③ 线路损耗小。碳纤维复合材料是一种非磁性材料，当通过交流电时不会产生磁滞损耗和涡流损耗，可减少输电损耗 6% 左右。同时，由于 ACCC 采用梯形铝线，外表更加光滑，减少了电晕损失。

④ 耐腐蚀，使用寿命长。采用碳纤维复合芯棒可避免在通电时铝线与镀锌钢丝之间的电化学腐蚀。同时，碳纤维芯棒外层为绝缘层，使芯棒与铝线完全绝缘，不存在接触电位差，使铝导线免受电腐蚀。

⑤ 线膨胀系数小，弛度小。ACCC 电缆可适应昼夜温差、冬夏温差的

变化。

我国购买国外碳纤维复合芯铝绞电缆在许多电网中开始试用的同时，国内研发这种新型电缆也在进行。我国从美国复合材料技术公司（CTC）购买 ACCC，通过在实际电网中试用，以促进其在我国的推广使用，提高国内输电技术水平，满足社会对电力的需求。

碳纤维复合芯铝导线的应用是新材料在输电领域应用的发展方向，对我国电网建设和升级改造、提高电网的输送能力及安全运行水平以及促进国产碳纤维的可持续发展具有重大的现实意义和战略意义。预计在十二五期间，将形成高性能碳纤维复合芯 $50000\text{km} \cdot \text{a}^{-1}$ 的生产能力，并开发出 $10 \sim 500\text{kV}$ 系列输电复合材料杆塔产品，建成一条独立的复合材料杆塔生产线，实现产业化建设。

（6）建筑补强

碳纤维轻质、高强、耐腐蚀能力强、柔韧性好，是建筑物、桥梁、隧道、烟囱等结构体及结构体中的梁、板、柱、墙等构件的加固补强理想材料。碳纤维作为加固材料在我国有巨大的应用市场。

建筑物在使用中不断受到损伤而影响安全使用，最有效而经济的方法是对其加固修补。碳纤维复合材料在加固修补混凝土结构中的应用，在国内已经引起重视，并着手研究与开发。国外 20 世纪 80 年代末开发了碳纤维复合材料加固修补建筑物新技术，并在 90 年代得到广泛应用。1994 年日本发生的地震已证明碳纤维复合材料的加固作用。在国内，碳纤维复合材料已在台湾省地震后的修补和重建中发挥了重要作用。

使用碳纤维进行加固和修补的方法是：首先用补缝材料填充裂纹，其次用打底树脂刷在建筑物的表面便于粘劳碳纤维，再次将玻璃纤维-碳纤维混编的网格布或碳纤维干片粘贴在树脂上，最后用耐老化修补树脂刷涂。

应用碳纤维复合材料对建筑补强已经在全球应用。在道路、桥梁等各种建筑物中作为补强材料，对延长建筑物的使用寿命、强化防震能力、降低风险方面具有积极的意义。在新型建筑物中使用碳纤维，可以建造出比以往规模大、高性能的结构物。纵向碳纤维预浸料贴补应用如图 6.34，桥梁护栏的加固应用如图 6.35。

6.2.2.3 体育休闲用品领域

凭借碳纤维材料的密度小、高比强度、高比模量等特点，使其遍布在羽毛球、网球、高尔夫、滑雪、自行车、赛艇及射箭等运动中。用 CFRP 制作的网球拍，无论是在重量、强度，还是在减震和手感方面都有明显的优势。实践表

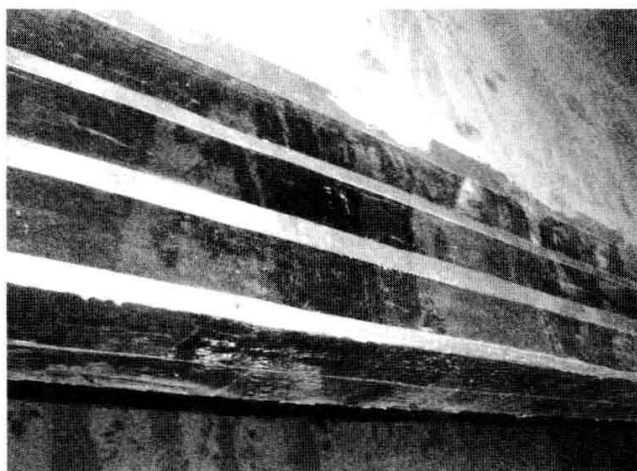


图 6.34 纵向碳纤维预浸料贴补应用

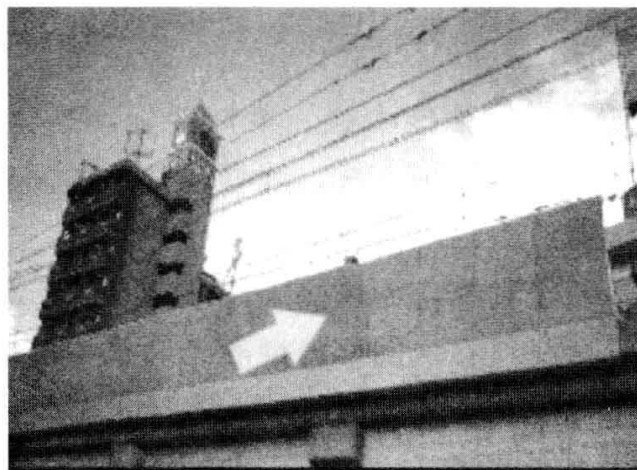


图 6.35 桥梁护栏的加固应用

明，选用碳纤维复合材料制作的高尔夫球杆，不仅质轻，刚度与韧度合适，而且头重杆轻，便于提高挥杆速度。碳纤维的特殊性能让制造商可以控制产品的力学性能和动态性能，这并非金属等其他单一材料所能达到的。碳纤维复合材料的发展促进了体育用品的升级换代，CFRP 材料在现代竞技体育发挥的优势又促进了 CFRP 的发展。

CFRP 在钓鱼竿上的应用始于 20 世纪 70 年代初。现代钓鱼竿起源于日本，日本钓鱼竿产量及质量曾位居世界第一，韩国仅次于日本，全世界的钓鱼竿 90% 出自于日本、韩国。现在世界碳纤维钓鱼竿的产量为每年 1200 万根左右，相当消耗碳纤维约 1160t。其中轻量和高感度的鱼竿的开发史，便是高模量 PAN 基碳纤维应用的历史。

CFRP 在高尔夫球杆的应用始于 1972 年。美国 Shespe 公司用长丝缠绕法开发成功这种球杆。在同年的太平洋 Clubmasters 比赛中美国的 G. Brewer 采用 Aldila 公司所开发的 CFRP 球杆取得了优胜，于是日本的碳纤维高尔夫球杆

突然活跃起来了。20 世纪 70 年代后半期便形成了空前的碳纤维高尔夫球杆热。现在,世界碳纤维高尔夫球杆的生产量为每年 3017 万根左右,相当消耗碳纤维量约 1750t。

除在钓鱼竿、高尔夫球杆和网球拍上应用碳纤维材料外,碳纤维还应用于滑雪板、雪船、滑雪杆、棒球棒、公路赛车、山地自行车、小舟、舟山板、快艇(桅杆)、帆船等体育用品,但与上述的 3 大支柱相比,每一种规模都较小。

我国在 20 世纪 80 年代初开始研制 CFRP 体育运动器材。如哈尔滨玻璃钢研究所研制的 CFRP 羽毛球拍,获得 1983 年轻工部三等奖;中山大学与东莞玻璃钢厂合作,于 1987 年研制成功碳纤维/玻璃纤维混杂增强环氧树脂的蜂窝夹层结构四人皮艇。该艇的各项指标均达到或超过当时国际一流的丹麦皮艇。但在当时,由于国产碳纤维质次价高,且产量很小,从国外进口碳纤维又受到“多边出口管理统筹管理委员会”等限制,所以不可能大量生产该类运动器材。

近几年,中、低档钓鱼竿 90% 出自国内钓鱼竿的厂商。目前,我国复合材料体育器械生产地区的分布为:钓鱼竿在山东威海,大小企业约有 200 多家;高尔夫球杆在广东东莞一带,约有 10 多家企业,多数是从台湾省迁移来的;网球拍在福建省也有 10 余家企业;浙江富阳有几个赛艇、桨之类的生产厂家。

随着碳纤维复合材料技术的不断进步,使其在体育用品上的应用领域越来越广,产品种类不断拓宽,产品性能不断升级。浙江力霸皇公司从 2006 年开始研究碳纤维材料在自行车上的应用,2008 年在国内率先实现碳纤维自行车的生产,2009 年 7 月,开发生产的一体式碳纤维竞赛型自行车在欧洲市场卖出了 10 万元,市场反映非常好。用碳纤维制造的竞赛型自行车,质量仅 9.5kg,是普通自行车的 40%,但抗撞击能力却是普通自行车的 8 倍。碳纤维在体育、休闲制品中的应用案例如图 6.36。

6.2.3 在其他领域中的应用

碳纤维复合材料除在航空航天、一般工业及体育休闲三大传统领域得到广泛应用外,在医疗和水土治理等其他领域上的应用也比较广泛。

碳纤维制成的复合材料在医疗器材材料方面已经得到广泛应用。例如人工牙根、人工心脏瓣膜、人工关节、人工骨骼等;也可制作成高功能医疗器械,如 X 线机、CT 扫描床、放射用床板、假肢等。碳纤维复合材料在医疗器材和材料上的应用见图 6.37 所示。

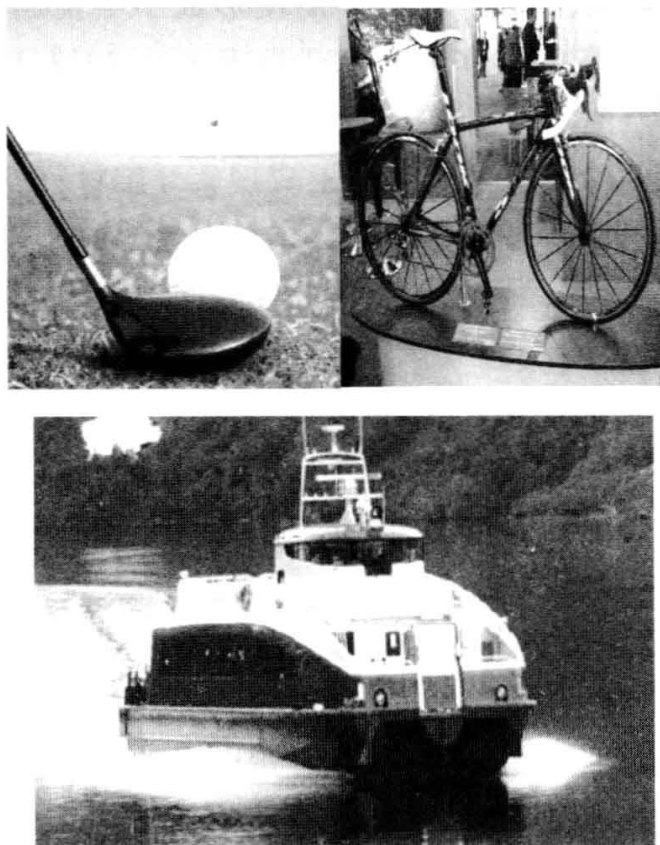


图 6.36 碳纤维在体育、休闲制品中的应用

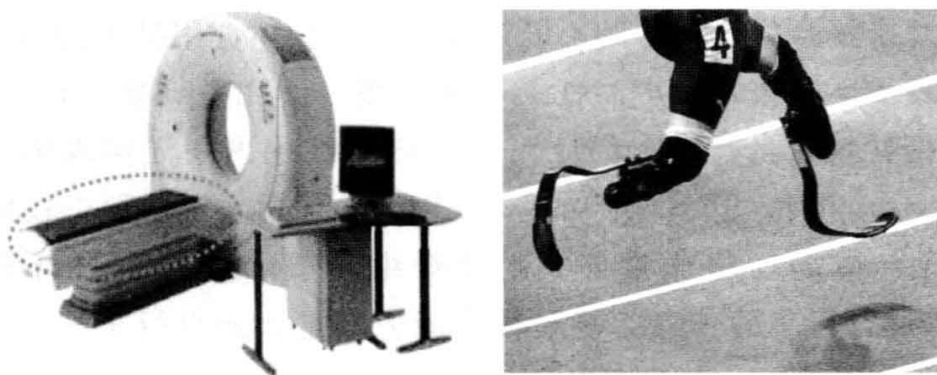


图 6.37 碳纤维复合材料 CT 扫描床与假肢

X 射线在完成对人体部位的扫描、诊断的同时，将对人体的细胞产生一定杀伤力，给人体带来一定的危害。碳纤维复合材料对 X 射线透过率较大，吸收率较少，是铝材的 $1/5$ ，因此，使用碳纤维复合材料制成的 X 线机和 CT 扫描板将大大减少 X 射线对人体的伤害。

由于碳纤维与生物体的相容性较强，且同时具有较强的拉伸强度、压缩强度等特点，因此可制成人工关节、人造骨骼和肌腱韧带等。基于碳纤维复合材料的质轻、高强特点制成假肢，可减重 $7\sim 8\text{kg}$ ，大大方便了残疾人。由碳纤维复合材料制成的机器人，轻质、灵活，行走方便，动作准确，可完成危险环

境下的工作，如搬运危险品等。

碳纤维复合材料还可用来制造笔记本电脑壳体，由于重量减轻，使其携带更为方便。还可制成宇宙望远镜，如图 6.38。由于碳纤维复合材料的热导率高、热变形小，在温度环境交替骤变的条件下可保证望远镜的主反射镜和副反射镜之间的相对位置为微米精度，因而由其制成的宇宙望远镜尺寸稳定、精度极高。

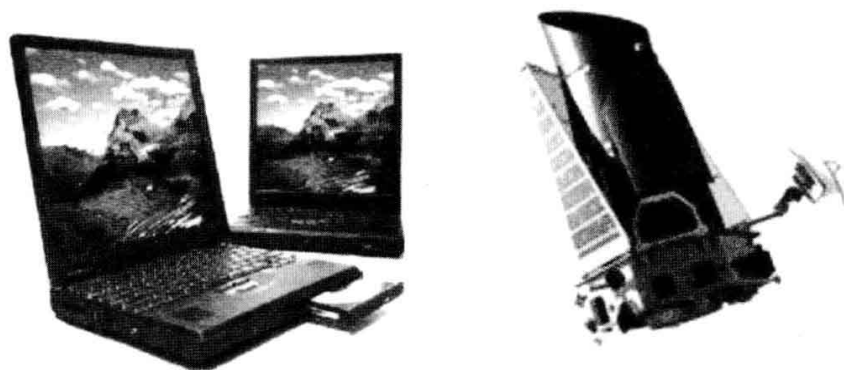


图 6.38 碳纤维复合材料 PC 外壳与宇宙望远镜

由 PAN 预氧丝制成的盘根具有耐高温、耐高压、耐腐蚀的特点而得到广泛的应用，已取代传统的石棉密封材料。由碳纤维复合材料的震动制成的音响设备和乐器，比传统的木质和金属制品尺寸更稳定、使用寿命更长、音质更优美。

6.3 碳纤维复合材料的回收利用

碳纤维增强塑料（CFRP）是材料市场上热门的复合材料，但令人关注的问题是，由于这种时下流行的碳纤维复合材料制品多用于特殊领域，其使用寿命和更新周期均有严格要求，大量废弃的碳纤维产品急待处理。据日本三菱人造丝公司估计，2010 年，世界上废弃的 CFRP 大约 2 万吨。随着碳纤维生产能力的扩大及增强材料的大量使用，环境友好要求企业重视碳纤维复合材料的回收利用。

由于碳纤维增强塑料不可降解，因此，将其磨成粉末或送到垃圾场填埋，或采取焚烧均不是有效的方法。由于碳纤维是一种具有很高商用价值的产品，平均 1t 碳纤维生产成本约为 15 万元或以上。因此，碳纤维的回收及循环再利用技术必须能够使回收的碳纤维产品仍然具有较好的力学性能和表面化学性能

为前提,即通过回收,使碳纤维与树脂剥离的同时保证碳纤维的性能不受损坏。

目前发达国家已开始了这项工作。德国 Thuringian (TITK) 研究所开发出了碳纤维复合材料回收工艺,不采用撕切处理就能从废弃的 CF 纺织品中获取长度 $\geq 20\text{mm}$ 的碳纤维;西班牙 INASMET 运输安全机构经过两年的研究试验,采用化学和热解处理技术开发了 CF-环氧树脂复合材料回收再利用的新途径,其回收产品可用于一般的 CFRP。

日本东丽公司、东邦公司和三菱丽阳公司,计划联手大规模处理废弃的 CFRP,以促进高强轻质材料的回收利用。这 3 家企业共同掌握着全球碳纤维 70% 的市场份额,他们计划再建立一个合资企业,从飞机和其他设备中回收和循环利用使用过的碳纤维。他们还计划邀请其他碳纤维制造商,如三菱塑料公司和吴羽公司来参与合作。

碳纤维增强复合材料的回收方法大致有以下几种。

① 高温分解法 即环氧树脂在低氧燃烧过程中被高温降解,现在此项技术已经被著名的英国碳纤维回收商——Milled Carbon 所采纳。

② 微波辐射法 采用此方法可提高碳纤维的再生率。

③ 流化床法 在流化床内,高温(约 550°C)液体或气体从分散的废料下方吹入,废料被流化,随后热解和氧化,最终逐步将树脂和碳纤维分离开来。该方法的主要缺点是使长碳纤维缩短。

④ 化学分解法 树脂在沸腾的 65% 的硝酸溶液中被分解,然后用水和丙酮进行清洗,并干燥,进行回收碳纤维。通过扫描电镜 (SEC) 分析,经此方法回收的碳纤维外观完美,但表面仍有残留树脂。此方法的另一个缺点是此技术虽然在技术和经济上可行,但将产生更有毒的废物,因此不能大规模地推广使用。

⑤ 高温降解法 在惰性气体中(氩气)进行高温分解。以 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度升温,从 25°C 升到 400°C ,保温 1h。高温降解后,被炭化的树脂残留物通过物理方法从碳纤维上除去。

⑥ 化学降解法 英国诺丁汉大学 (University of Nottingham) 史蒂夫·皮克林博士研究团队采用超临界丙醇流体,通过化学方法将环氧基降解,使分离后的碳纤维几乎保留了所有的原始强度和刚度。该研究结果已在小规模上证明:可将高模量的碳纤维长丝恢复到近乎原始的状态,进而可以重新用于制备重要的结构材料。

诺丁汉大学研究团队的突破在于成功利用超临界流体的溶解力,并证明在

其他行业一样行之有效。研究人员对超临界水、二氧化碳和一系列有机溶剂包括乙醇、甲醇和丙酮进行试验后,将目光锁定丙醇。丙醇是一种成本合理的短链醇,在常规状态下表现出良好的性能。醇这种物质非常有趣,因为尽管在高温(200~450℃)的条件下,它们也只需要适度的压力(2~7MPa)就能达到超临界点。正因如此,醇要比水更方便利用(水需要在22.1MPa压力和374℃温度条件下才能达到临界点)。然而乙醇和甲醇虽然能够有效溶解玻璃纤维复合材料中的聚酯树脂,但对环氧树脂的溶解效果欠佳,而丙醇则可成功地分解环氧树脂。

回收碳纤维的年产量将从开始的几百吨增加到目前世界最大产量1000t。东丽和其他公司将各自从合资公司购买回收的碳纤维,然后将其与塑料混合,并将其制造成每千克约2000日元的材料,这个价格比同强度的不可回收材料低30%多。最初寻求的销售渠道是将这种材料出售给笔记本电脑制造商。汽车制造者将碳纤维视为能够帮助他们制造轻质汽车的材料,在东丽及一些其他公司的带动下,将进一步鼓励汽车公司采用回收碳纤维,提高他们使用的材料及零件的可回收成分。

参 考 文 献

- [1] 范群成,田民波主编.工程材料基础.北京:机械工业出版社,2007.
- [2] Kodokian Cka, Kinloch A J. Surface pretreatment and adhesion of thermoplastic fibre composites. *Journal of Material Science Letters*, 1988 (7): 625-627.
- [3] 郭明波,古宏晨.纤维增强聚合物基复合材料界面问题的研究现状与前景. *材料导报*, 2005, 19 (2): 60-62.
- [4] 黄丽,陈晓红,宋怀河等.聚合物复合材料.北京:中国轻工业出版社,2001.
- [5] 陶婉蓉,吴叙勤等.高性能聚合物基复合材料.上海:上海科学技术出版社,1989.
- [6] 郭新,张学东,陈成.碳纤维增强尼龙复合材料的进展. *华北工学院学报*, 1997, 8 (3): 238-242.
- [7] Jones R F. 短纤维增强塑料手册.北京:化学工业出版社,2002.
- [8] 蹇锡高等.含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈及其制备法:CN, 1451675. 2003.
- [9] 李志路.杂萘联苯聚芳醚的碳纤维增强及共混改性研究:[硕士论文].大连:大连理工大学,2010.
- [10] 刘文博. CF/PPEK、CF/PPES 复合材料高温力学性能研究:[博士论文].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2000.
- [11] 彭静,蹇锡高等. PPESK 树脂基复合材料摩擦磨损性能. *材料研究学报*, 2001, 15 (2): 20-22.
- [12] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用. 北京:化学工业出版社,2004.
- [13] 张杰等. 碳纤维增强环氧树脂基复合材料的性能研究. *中国胶粘剂*, 2009, 18 (3): 21-25.
- [14] 颜善银. 可溶性共聚聚酰亚胺的研究. *绝缘材料*, 2010, 43 (4): 18-21.
- [15] 赵华鹏,肖慧岩等. 聚酰亚胺的改性及应用研究. *化学工程师*, 2010, 177 (6): 43-46.
- [16] 张宝艳,陈祥宝等. 碳纤维增强双马来酰亚胺树脂基复合材料体系冲击后压缩强度研究. *航空材料学报*, 2002, 22 (1): 37-40.
- [17] 任洪燕,田奋娥等. 无溶剂中温固化双马来酰亚胺树脂的合成及性能研究. *航空材料学报*, 2010, 38 (6): 1-3.

- [18] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [19] 张强, 朱波等. 酚醛树脂基碳纤维连续抽油杆特性研究. 石油机械, 2004, 32 (11): 22-34.
- [20] 朱波, 蔡华廷, 孙乃武. 碳纤维复合材料柔性连续抽油杆开发及应用. 石油机械, 2003, 31 (1): 29-31.
- [21] 杨小平, 李鹏, 王成忠等. 乙烯基酯树脂基碳纤维连续抽油杆的研制. 石油机械, 2003, 31 (4): 35-38.
- [22] 陈厚, 刘建军, 张旺玺等. 新型碳纤维抽油杆的研制. 化工科技, 2001, 9 (2): 13-15.
- [23] 李颖, 孙庆希, 孟光玉等. 碳纤维复合材料柔性抽油杆技术性能及应用. 石油机械, 2001, 31 (3): 42-43.
- [24] 于运花, 王成忠, 杨小平等. 乙烯基酯树脂拉挤复合材料基体固化体系的研究. 北京化工大学学报, 2002, 29 (3): 28-31.
- [25] 杜葆光. 乙烯基酯树脂的开发与应用. 上海涂料, 2000 (4): 30-35.
- [26] 王天堂, 陆士平等. 特性乙烯基酯树脂的技术发展. 纤维复合材料, 2004, 21 (3): 15-19.
- [27] 郭正, 赵稼祥. 碳/碳复合材料的研究与发展. 宇航材料工艺, 1995 (5): 1-6.
- [28] 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [29] 李铁虎. 基体改性 C/C 复合材料的制备、结构及性能研究: [博士论文]. 西安: 西北工业大学, 1993: 108.
- [30] 罗瑞盈. C/C 材料快速 CVD 工艺结构性能及应用研究: [博士论文]. 西安: 西北工业大学, 1995.
- [31] 师昌绪等. 材料大辞典. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994: 467.
- [32] 孙万昌等. 沉积温度对碳/碳复合材料密度均匀性的影响. 硅酸盐学报. 2005, 33 (61): 780-783.
- [33] 朱小旗. 抗氧化 C/C 复合材料制备、性能及机理研究: [博士论文]. 西安: 西北工业大学, 1995: 56.
- [34] 蔡大勇. 基体改性 C/C 复合材料的制备及其抗氧化性能的研究. 秦皇岛: 燕山大学, 1999.
- [35] 罗瑞盈, 李东生. 提高碳/碳复合材料抗氧化性能的一种新途径. 宇航学报, 1998, 19 (5): 95-97.
- [36] 徐世江, 张芳伟. 气相生长碳纤维增强的 C/C 各向同性复合材料. 炭素技术, 1996 (1): 7-10.
- [37] Tong Shik Chang. Studied on a new manufac turing process of carbon fiber. reinforce carbon matrix (C/C) composites//Report of the institute of in dustrial scieno (The university of tokyo) .1991, 35 (8): 1-56.
- [38] 韩立铁等. 碳/碳复合材料抗氧化方法及发展趋势. 航空制造技术, 2003 (12): 1-6.
- [39] 赵稼祥. 日本碳/碳复合材料现状与进展. 高科技纤维与应用, 1998 (1): 23-25.
- [40] 韩燕才. 多向 C/C 材料超高温力学性能与结构演化: [博士论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1992.
- [41] 韩杰才, 赫晓东, 杜善义. 多维编织 C/C 复合材料的强度与断裂. 宇航学报, 1999, 16 (1): 69-76.
- [42] 张国定, 赵昌正. 金属基复合材料. 上海: 上海交通大学出版社, 1996.
- [43] 闻荻江. 复合材料原理. 湖北: 武汉工业大学出版社, 1998.
- [44] 吴人洁. 金属基复合材料研究进展. 复合材料学报, 1987 (03) .
- [45] 吴人洁. 复合材料. 第 2 版, 天津: 天津大学出版社, 2002.
- [46] 张效宁等. 金属基复合材料研究进展. 云南冶金, 2006, 35 (5): 53-58.
- [47] Lloyd D J. Particle reinforced aluminum and magnesium matlix eomposites. Inter Mater Rev, 1994, 39 (1): 1-45.
- [48] 邹勇, 蔡华苏. 碳纤维增强铝基复合材料的研究进展. 山东工业大学学报, 1997 (1) .
- [49] 马志鹏. 碳纤维增强铝基复合材料表面 TiN 离子镀膜工艺研究: [博士论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [50] 王晓华. 短碳纤维增强铝基复合材料的制备及性能研究: [博士论文]. 兰州: 兰州大学, 2007.
- [51] 邹柳娟等. 碳纤维增强铜基 (碳/铜) 复合材料的研究现状与展望. 材料导报, 1998 (3) .
- [52] 苏青青, 李微微等. 碳纤维增强铜基复合材料的最新研究进展和应用. 材料导报, 2010, 24 (3): 43-46.
- [53] 凤仪. 纤维增强金属基复合材料及应用: [博士论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2000: 60.

- [54] 罗贤, 杨延清, 王含英等. 铜基复合材料的研究现状. 材料导报, 2006, 20 (8): 76.
- [55] 唐谊平, 刘磊, 赵海军. 短碳纤维增强铜基复合材料制备新工艺. 机械工程材料, 2006, 30 (10): 21.
- [56] 孙跃军, 仲伟深, 时海芳. 金属基复合材料的研究现状与发展. 铸造技术, 2004, 25 (3): 158.
- [57] 张国定, 赵昌正. 金属基复合材料. 上海: 上海交通大学出版社, 1996.
- [58] 湛永钟. 非连续增强铜基复合材料的研究现状. 材料开发与应用, 2005, 20 (4): 41.
- [59] Wan Y Z, Wang Y L, Luo H L. Effects of fiber volume fraction, hot pressing parameters and alloying elements on tensile strength of carbon fiber reinforced matrix. Mater Sci Eng, 2000, 288: 26.
- [60] 李松辉. 碳纤维布加固桥梁的设计理论研究: [博士论文]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- [61] 韩宝国. 碳纤维水泥基复合材料压敏性能的研究. [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.
- [62] 李克智等. 碳纤维增强水泥基复合材料的发展与研究. 材料导报, 2006, 20 (5): 85-88.
- [63] 李龙. 橡胶基复合材料用骨架材料的分析. 高科技纤维与应用, 2003, 28 (3): 32-34.
- [64] 刘雄亚等. 透光复合材料、碳纤维复合材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [65] 益小苏, 杜善义, 张立同. 复合材料手册. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [66] 张建川, 赫晓东, 杜善义. 碳纤维复合材料废弃物的处理分析. 玻璃钢, 2010, 4 (1): 13-23.